

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE
COMPOSTELA

Departamento de Enxeñería Química



**FORMULACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
ADHESIVOS PARA TABLEROS DE MADERA
EMPLEANDO TANINOS DE LA CÁSCARA DE
CASTAÑA Y DE LA CORTEZA DE EUCALIPTO**

Tesis Doctoral

Jorge Santos Ucha

Santiago de Compostela, 2013

GERVASIO ANTORRENA ÁLVAREZ, Catedrático de Universidad, **JULIA GONZÁLEZ ÁLVAREZ**, Profesora Titular de Universidad y **M. SONIA FREIRE LEIRA**, Profesora Contratada-Doctora, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidade de Santiago de Compostela,

INFORMAN:

Que la memoria titulada *“Formulación y caracterización de adhesivos para tableros de madera empleando taninos de la cáscara de castaña y de la corteza de eucalipto”* que presenta **JORGE SANTOS UCHA** para optar al Grado de Doctor dentro del Programa de Doctorado Ingeniería Química y Ambiental, se realizó bajo nuestra dirección en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidade de Santiago de Compostela.

Considerando que constituye trabajo de Tesis, autorizan su presentación ante la Comisión de Doctorado de la Universidade de Santiago de Compostela.

Para que así conste a los efectos oportunos, expiden el presente informe en Santiago de Compostela a 22 de Abril de 2013.

Los Directores de la Tesis,

El doctorando,



G. Antorrena Álvarez J. González Álvarez M.S. Freire Leira

J. Santos Ucha

Agradecimientos

Quisiera agradecer de forma especial a mis padres, mis abuelos y mis hermanos, que son los que me han apoyado durante todos estos años. También a los compañeros y amigos que he tenido a lo largo de estos años de altibajos vocacionales: Adela, Cristina, Olga, Eloy, Rubén, Marcos, Rosalía. Ha sido un placer y un honor compartir el día a día con vosotros y espero que aunque pasen los años y nuestros recuerdos de laboratorio se diluyan detrás de la barra de un bar o ahogados en el paro, sigamos quedando para cenar y recordar cuando soñábamos con ayudar a cambiar el mundo con una cascara de castaña.

Mención especial para el Doctor Antonio Pizzi, que tan hospitalariamente me acogió en la estancia realizada en el ENSTIB, y cuya contribución, amplia visión, e increíble conocimiento de la materia han hecho que esta tesis resultase lo que es. Sin ninguna duda ha sido un gran honor conocerle, y la gran inspiración que me ha conducido a concluir mi trabajo.

A mis compañeros en el ENSTIB, Rami, Emanuel, Cesar, Gisele, Jerome... que me hicieron sentir como en casa aunque estuviese a 1800 Km. y los cuales han conseguido que sienta morriña de esa pequeña y tranquila villa llamada Epinal, y en especial a Paola Navarrete, por su infinita ayuda, apoyo e incansable trabajo.

A mis compañeros en el INGACAL, Javier, Luis, Alfonso, Juan Carlos, Ana, Isabel, Susana, y a Alfonso por su excelente acogida, y todo lo que me han enseñado.

También debo agradecerse a esos contados amigos Ángel, Araceli, Adriana, Mingos, María, Juan, Javi, Fredi, Helbert, Flor, Quela, Paula, Fran, Carmen, David... que siguen soportando al pesado de turno que le encanta hablar durante horas sobre la cáscara de castaña y sus maravillosas propiedades.

Por último le agradezco al Ministerio de Ciencia e Innovación la beca concedida (BES-2006-13886) y al Ministerio de Educación y Ciencia (AGL2005-00273/FOR), a la Xunta de Galicia (PGIDIT06PXIC265046PN) y al Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2009-07539) la financiación concedida al grupo de investigación en el que se ha realizado esta tesis y a los directores de esta tesis Gervasio Antorrena Álvarez, Julia González Alvarez y M^a Sonia Freire Leira.

Muchas gracias a todos.

A mi Abuelo

*“Em cada esquina um amigo
Em cada rosto igualdade...”*

I-Índice

Índice de Tablas.....	V
Índice de Figuras	IX
Resumen/Abstract.....	1
1. Introducción.....	19
1.1 La Industria Forestal de Galicia.....	21
1.2 LA CORTEZA DEL Eucalipto (<i>EUCALYPTUS GLOBULUS</i>) Y LA CÁSCARA DE LA CASTAÑA (<i>CASTANEA SATIVA</i>).....	22
1.3 LOS TANINOS: DEFINICIÓN, CLASIFICACIÓN Y PROPIEDADES.....	24
1.3.1 Definición de taninos.....	25
1.3.2 Localización y funciones dentro de la planta	26
1.3.3 Propiedades de los taninos.....	26
1.3.4 Propiedades estructurales y clasificación de los taninos	26
1.3.5 Principales Aplicaciones de los taninos.....	33
1.4 REACCIONES DE LOS TANINOS PARA SU EMPLEO EN LA PREPARACIÓN DE ADHESIVOS	36
1.4.1 Reactividad y orientación de sustituciones electrófilas de flavonoides.....	37
1.4.2 Reacciones de los taninos con formaldehído.....	38
1.4.3 Hidrólisis y autocondensación ácida	39
1.4.4 Sulfitación.....	39
1.4.5 Tratamiento alcalino	40
1.5 TENDENCIAS ACTUALES EN EL CAMPO DE LOS ADHESIVOS DE MADERA. ELIMINACIÓN DEL FORMALDEHÍDO EN LAS FORMULACIONES	41
1.5.1 Adhesivos con taninos	42
1.5.2 Adhesivos con lignina.....	46
1.5.3. Adhesivos con proteínas	47
1.5.4 Adhesivos con carbohidratos.....	47
1.5.5. Adhesivos con aceites insaturados.....	48
1.5.6 Tableros de madera sin adhesivos	48
2. Objetivos.....	49

3. Materiales y Métodos	55
3.1 PREPARACIÓN DE LA CORTEZA DE EUCALIPTO DE LA CÁSCARA Y DEL ERIZO DE CASTAÑA	57
3.2 EXPERIMENTOS DE EXTRACCIÓN	58
3.2.1 Estudio preliminar de las condiciones de extracción.....	58
3.2.2 Análisis de la influencia de las condiciones de extracción mediante un diseño de experimentos	59
3.2.3 Obtención de los extractos empleados en la formulación de adhesivos	61
3.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS EXTRACTOS.....	61
3.3.1 Análisis por espectroscopía UV-VIS.....	62
3.3.2 Análisis por espectroscopía FTIR.....	62
3.3.3 Análisis por espectrometría MALDI-TOF	62
3.3.4 Análisis por RP-HPLC-ESI-TOF	63
3.3.5 Análisis por RMN- ¹³ C	63
3.3.6 Análisis de la distribución de pesos moleculares por GPC	64
3.4. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES DE LOS EXTRACTOS.....	64
3.4.1 Determinación del contenido en fenoles totales	64
3.4.2 Determinación del número de Stiasny	65
3.4.3 Determinación del contenido en proantocianidinas.....	66
3.5. FORMULACIÓN DE ADHESIVOS BASADOS EN TANINOS.....	66
3.5.1 Estudio reológico de disoluciones acuosas de extractos.....	66
3.5.2 Análisis del tiempo de gel de disoluciones acuosas de extractos en función del tipo y concentración de endurecedor y del pH	67
3.5.3 Análisis de la estabilidad de las disoluciones acuosas de extracto en función del tipo y concentración de endurecedor y del pH	68
3.5.4 Preparación de los adhesivos basados en taninos para tableros de partículas	68
3.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADHESIVOS PREPARADOS	69
3.6.1 Análisis térmico de los adhesivos	69
3.6.2 Caracterización estructural de los adhesivos	71
3.7 PREPARACIÓN DE TABLEROS DE PARTÍCULAS Y ANÁLISIS DE SU CALIDAD	72
3.7.1 Preparación de tableros de partículas	72

3.7.2 Análisis de calidad de los tableros.....	74
4. Resultados y discusión	79
4.1 ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE EXTRACCIÓN	81
4.1.1 Estudio preliminar	81
4.1.2 Análisis de la influencia de las condiciones de extracción mediante un diseño de experimentos.....	88
4.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS EXTRACTOS DE CÁSCARA DE CASTAÑA Y DE CORTEZA DE EUCALIPTO.....	102
4.2.1 Comparación de extractos acuosos de cáscara de castaña y de corteza de eucalipto.....	102
4.2.2 Influencia de las condiciones de extracción	119
4.3 FORMULACIÓN DE ADHESIVOS BASADOS EN TANINOS.....	125
4.3.1 Análisis del tiempo de gel de disoluciones acuosas de extractos en función del tipo y concentración de endurecedor y del pH	125
4.3.2 Estudio reológico de disoluciones acuosas de extractos y análisis de su estabilidad en función del pH	129
4.3.3 Estudio reológico de adhesivos basados en taninos de cáscara de castaña y análisis de su tiempo de vida útil en función del tipo y concentración de endurecedor y del pH.....	131
4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADHESIVOS PREPARADOS.....	138
4.4.1 Análisis térmico de los adhesivos.....	138
4.4.1.1 Análisis del curado químico por DSC	139
4.4.1.2 Análisis de los adhesivos mediante TMA	151
4.4.1.3 Análisis del curado mecánico por DMA	156
4.4.2 Caracterización estructural de los adhesivos	161
4.5 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE TABLEROS DE PARTICULAS	176
4.5.1 Tableros preparados con adhesivos formulados con extractos de cáscara de castaña.....	176
4.5.2 Tableros preparados con adhesivos formulados con mezclas de extractos de cáscara de castaña y extractos de corteza de eucalipto erizo de castaña	181
4.5.3 Tableros preparados con adhesivos formulados con extractos de cáscara de castaña pelada a mano	184

Conclusiones.....	185
Bibliografía.....	197

II-Índice de tablas

- *Tabla 1.2.1 Composición química de la cáscara de castaña (Castanea sativa) y de la corteza de eucalipto (Eucalyptus globulus) 24*
- *Tabla 3.2.1 Condiciones de extracción de los experimentos preliminares 59*
- *Tabla 3.2.2 Diseño fatorial 2^3 60*
- *Tabla 4.1.1 Rendimiento de extracción y propiedades de los extractos de cáscara de castaña obtenidos en el estudio preliminar de las condiciones de extracción... 82*
- *Tabla 4.1.2 Rendimiento de extracción y propiedades de los extractos de corteza de eucalipto obtenidos en el estudio preliminar de las condiciones de extracción
..... 84*
- *Tabla 4.1.3 Pesos moleculares medios en número y en peso y polidispersidad de los extractos de cáscara de castaña y corteza de eucalipto obtenidos en el estudio preliminar de las condiciones de extracción..... 85*
- *Tabla 4.1.4 Resultados experimentales correspondientes al diseño factorial 2^3 para el rendimiento de extracción y propiedades de extractos de cáscara de castaña..... 89*
- *Tabla 4.1.5 Resultados experimentales correspondientes al diseño factorial 2^3 para el rendimiento de extracción y propiedades de extractos de corteza de eucalipto 90*
- *Tabla 4.1.6 Coeficientes de los modelos significativos (ecuación 3.2.2) para las variables dependientes analizadas en las extracciones de cáscara de castaña..... 91*
- *Tabla 4.1.7 Coeficientes de los modelos significativos (ecuación 3.2.2) para las variables dependientes analizadas en las extracciones de corteza de eucalipto 92*
- *Tabla 4.1.8 Caracterización de los extractos utilizados en la formulación de los adhesivos empleados en la elaboración de los tableros de partículas 101*
- *Tabla 4.2.1 Series de picos observados en el espectro MALDI-TOF del extracto acuoso de la corteza de eucalipto y valores de las masas moleculares calculadas para las estructuras asignadas 107*
- *Tabla 4.2.2 Serie de picos observados en el espectro MALDI-TOF del extracto acuoso de cáscara de castaña y valores de las masas moleculares calculadas para las estructuras asignadas 110*

- *Tabla 4.2.3 Identificación de los monómeros presentes en el extracto acuoso de corteza de eucalipto*..... 113
- *Tabla 4.2.4 Identificación de los monómeros presentes en el extracto acuoso de cáscara de castaña* 113
- *Tabla 4.2.5 Intensidad relativa de los picos del espectro CP MAS RMN-¹³C del extracto acuoso de cáscara de castaña* 117
- *Tabla 4.2.6 Intensidad relativa de los picos del espectro CP MAS RMN-¹³C del extracto acuoso de corteza de eucalipto* 118
- *Tabla 4.2.7 Series de picos observados en el espectro MALDI-TOF del extracto de cáscara de castaña extraído con 1,5% de Na₂SO₃ a 90°C*..... 120
- *Tabla 4.2.8 Series de picos observados en el espectro MALDI-TOF del extracto de cáscara de castaña extraído con 1,5% de Na₂SO₃ y 0,75% de NaOH a 90°C*..... 121
- *Tabla 4.2.9 Series de picos observados en el espectro MALDI-TOF del extracto de cáscara de castaña extraído con 2,5% de NaOH a 90°C*..... 123
- *Tabla 4.2.10 Series de picos observados en el espectro MALDI-TOF del extracto de cáscara de castaña extraído con 2,5% de Na₂SO₃ y 2,5% de NaOH a 90°C*... 123
- *Tabla 4.3.1 Variación del comportamiento reológico con el tiempo para una disolución acuosa del extracto EXCCI a pH =6* 130
- *Tabla 4.3.2 Variación del comportamiento reológico con el tiempo para una disolución acuosa del extracto EXCCI a pH=7,8* 129
- *Tabla 4.3.3 Variación del comportamiento reológico con el tiempo para una disolución acuosa del extracto EXCCI a pH =8,5* 130
- *Tabla 4.3.4 Variación del comportamiento reológico con el tiempo para una disolución acuosa del extracto EXCCI a pH=9,3* 130
- *Tabla 4.3.5 Variación del comportamiento reológico con el tiempo del adhesivo preparado con el extracto EXCCI y un 10% de PAR como endurecedor a pH =6* 131
- *Tabla 4.3.6 Variación del comportamiento reológico con el tiempo del adhesivo preparado con el extracto EXCCI y un 10% de PAR como endurecedor a pH =8* 132

- *Tabla 4.3.7 Variación del comportamiento reológico con el tiempo del adhesivo preparado con el extracto EXCC1 y un 5% de PAR como endurecedor a pH=8*
..... 132
- *Tabla 4.3.8 Variación del comportamiento reológico con el tiempo del adhesivo preparado con el extracto EXCC1 y un 10% de HEX como endurecedor a pH=6*
..... 133
- *Tabla 4.3.9 Variación del comportamiento reológico con el tiempo del adhesivo preparado con el extracto EXCC1 y un 10% de HEX como endurecedor a pH=8*
..... 133
- *Tabla 4.3.10 Variación del comportamiento reológico con el tiempo del adhesivo preparado con el extracto EXCC1 y un 5% de HEX como endurecedor a pH=8*
..... 134
- *Tabla 4.3.11 Variación del comportamiento reológico con el tiempo del adhesivo preparado con el extracto EXCC1 y un 10% de TRIS como endurecedor a pH=8*
..... 134
- *Tabla 4.3.12 Variación del comportamiento reológico con el tiempo del adhesivo preparado con el extracto EXCC1 y un 10% de GLI como endurecedor a pH=6*
..... 135
- *Tabla 4.3.13 Variación del comportamiento reológico con el tiempo del adhesivo preparado con el extracto EXCC1 y un 10% de GLI como endurecedor a pH=8*
..... 135
- *Tabla 4.3.14 Variación del comportamiento reológico con el tiempo de la disolución de extractos EXCC2 y de los adhesivos preparados empleando un 10% de endurecedor a pH=6.....* 138
- *Tabla 4.4.1 Temperatura del máximo del pico exotérmico y entalpía de reacción de los adhesivos preparados con el extracto EXCC1 a velocidades de calentamiento de 5, 10 y 20 °C/min.....* 144
- *Tabla 4.4.2 Temperatura del máximo del pico exotérmico y entalpía de reacción de los adhesivos preparados con el extracto EXCC2 a velocidades de calentamiento de 5, 10 y 20 °C/min.....* 145
- *Tabla 4.4.3 Temperatura del máximo del pico exotérmico y entalpía de reacción de los adhesivos preparados con extracto de cáscara de castaña EXCC1 y extracto de*

<i>corteza de eucalipto EXCE empleando TRIS como endurecedor a velocidades de calentamiento de 5, 10 y 20°C</i>	150
• <i>Tabla 4.4.4 Asignación de las bandas del espectro del extracto EXCCI curado en ausencia de endurecedor</i>	165
• <i>Tabla 4.4.5 Asignación de las bandas del espectro del extracto EXCCI curado con PAR a pH=6</i>	167
• <i>Tabla 4.4.6 Asignación de las bandas del espectro del extracto EXCCI curado con HEX a pH=8</i>	169
• <i>Tabla 4.4.7 Asignación de las bandas del espectro del extracto EXCCI curado con TRIS</i>	171
• <i>Tabla 4.4.8 Asignación de las bandas del espectro del extracto EXCCI curado con GLI</i>	172
• <i>Tabla 4.4.9 Asignación de las bandas del espectro de la mezcla de 60% EXCCI+40% EXCE curada con 10% de TRIS a pH= 8</i>	175
• <i>Tabla 4.5.1 Caracterización de los tableros de partículas preparados</i>	180
• <i>Tabla 4.5.2 Emisión de formaldehído de los tableros de partículas medida utilizando el método bocal (EN 717-3)</i>	181
• <i>Tabla 4.5.3 Características de los tableros preparados con adhesivos formulados con mezclas de extractos de cáscara de castaña y corteza de eucalipto</i>	183
• <i>Tabla 4.5.4 Características de los tableros preparados con adhesivos formulados con mezclas de extractos de cáscara y erizo de castaña</i>	183

III.-Índice de figuras

- *Figura 1.3.1 Estructuras de los componentes principales de las dos familias de taninos hidrolizales* 26
- *Figura 1.3.2 Estructura de la molécula de β -1,2,3,4,6-pentagaloil- O-D-glucosa* 27
- *Figura 1.3.3 Galotanino con uniones depsídicas*..... 28
- *Figura 1.3.4 Ésteres de ácido hexahidroxidifénico (A) Ácido hexahidroxidifénico (B); Ácido elágico (C)* 28
- *Figura 1.3.5 Estructura de diferentes tipos de elagitaninos frecuentes en la naturaleza (G=galoilo)* 29
- *Figura 1.3.6 Vistas tridimensionales de un dímero de flavan-3-ol*..... 29
- *Figura 1.3.7 Estructuras de los cuatro principales dímeros de procianidinas*..... 30
- *Figura 1.3.8 Estructuras con uniones alternativas a la predominante C-C (4 \rightarrow 8 y 4 \rightarrow 6)* 31
- *Figura 1.3.9 Características estructurales de los principales tipos de flavonoides*31
- *Figura 1.3.10 Ejemplos de estructuras de florotaninos* 32
- *Figura 1.4.1 Secuencia de reactividad para la serie floroglucinol* 29
- *Figura 1.4.2 Secuencia de reactividad para la serie resorcinol*..... 29
- *Figura 1.4.3 a) Taninos de mimosa (flavonoides 4-6)* 30
- *Figura 1.4.4 Reacciones de sulfitación de los taninos condensados* 40
- *Figura 1.4.5 Reacción de reordenamiento alcalino de la (+)-catequina* 40
- *Figura 1.4.6 Estructura general de los ácidos fenólicos (R=H o una cadena del mismo tipo de estructura)* 34
- *Figura 1.5.1 Representación esquemática de la descomposición de hexamina* 44
- *Figura 3.4.1 Recta de calibrado para la determinación del contenido en fenoles totales* 65
- *Figura 3.4.2 Recta de calibrado para la determinación del contenido en proantocianidinas* 66
- *Figura 3.7.1 Curva de calibrado de la absorción de formaldehído* 77
- *Figura 4.1.1 Relación entre el número de Stiasny y el contenido de fenoles totales de los extractos de cáscara de castaña y de corteza de eucalipto obtenidos en el estudio preliminar de las condiciones de extracción* 84

- *Figura 4.1.2 Distribución de pesos moleculares de extractos de cascara de castaña y de corteza de eucalipto obtenidos con a) agua (a 90°C) y b) Na₂SO₃ 2,5% (a 90°C).*..... 86
- *Figura 4.1.3 Espectro UV-Vis de extractos de cáscara de castaña y de corteza de eucalipto.* 87
- *Figura 4.1.4 Valores calculados frente a experimentales para el rendimiento de extracción y número de Stiasny de los extractos de cáscara de castaña y corteza de eucalipto.* 93
- *Figura 4.1.5 Valores calculados frente a experimentales para los pesos moleculares en número (Mn) y en peso (Mw) de los extractos de cáscara de castaña y corteza de eucalipto.* 93
- *Figura 4.1.6 Superficies de respuesta para el rendimiento de extracción (Y₁) de la cáscara de castaña en función de los porcentajes de sulfito sódico e hidróxido sódico para temperaturas de a) 100°C y b) 90°C.*..... 95
- *Figura 4.1.7 Superficies de respuesta para el número de Stiasny de los extractos (Y₂) de la cáscara de castaña en función de los porcentajes de sulfito sódico e hidróxido sódico para temperaturas de a) 100°C y b) 90°C* 95
- *Figura 4.1.8 Superficies de respuesta para el peso molecular medio en número (Y₅) de los extractos de la cáscara de castaña en función de los porcentajes de sulfito sódico e hidróxido sódico para temperaturas de a) 100°C y b) 90°C*..... 96
- *Figura 4.1.9 Superficies de respuesta para el peso molecular medio en peso (Y₆) de los extractos de la cáscara de castaña en función de los porcentajes de sulfito sódico e hidróxido sódico para temperaturas de a) 100°C y b) 90°C*..... 96
- *Figura 4.1.10 Superficie de respuesta para a)el rendimiento de extracción (Y₁) y b) el número de Stiasny (Y₂) de los extractos de corteza de eucalipto en función de los porcentajes de sulfito sódico e hidróxido sódico.*..... 98
- *Figura 4.1.11 Superficies de respuesta para el contenido en fenoles totales (Y₃) de los extractos de la corteza de eucalipto en función de los porcentajes de sulfito sódico e hidróxido sódico para temperaturas de a) 100°C y b) 90°C* 98
- *Figura 4.1.12 Superficies de respuesta para el peso molecular medio en número (Y₅) de los extractos de la corteza de eucalipto en función de los porcentajes de sulfito sódico e hidróxido sódico para temperaturas de a) 100°C y b) 90°C*..... 99

- *Figura 4.1.13 Superficies de respuesta para el peso molecular medio en peso (Y_6 de los extractos de la corteza de eucalipto en función de los porcentajes de sulfito sódico e hidróxido sódico para temperaturas de a) 100°C y b) 90°C 99*
- *Figura 4.1.14 Superficie de respuesta para el índice de consistencia (Y_8 de los extractos de la corteza de eucalipto en función de los porcentajes de sulfito sódico e hidróxido sódico 99*
- *Figura 4.1.15 Relación entre el número de Stiasny y el contenido en fenoles totales de los extractos de cáscara de castaña y corteza de eucalipto 100*
- *Figura 4.2.1 Espectros FTIR de la corteza de eucalipto y de la cáscara de castaña 104*
- *Figura 4.2.2 Espectros FTIR de los extractos en agua de la corteza de eucalipto y de la cáscara de castaña 103*
- *Figura 4.2.3 Espectro de masas MALDI-TOF del extracto acuoso de corteza de eucalipto obtenido a 90°C 104*
- *Figura 4.2.4 Detalles del rango 400-1100 Da del espectro de masas MALDI-TOF del extracto acuoso de corteza de eucalipto obtenido a 90°C..... 105*
- *Figura 4.2.5 Unidad monomérica característica de taninos poligállicos 105*
- *Figura 4.2.6 Identificación de la unidad monomérica repetitiva y determinación de la distribución de pesos moleculares del extracto acuoso de la corteza de eucalipto 106*
- *Figura 4.2.7 Estructura molecular del ácido tánico 108*
- *Figura 4.2.8 Espectro de masas MALDI-TOF del extracto acuoso de cáscara de castaña obtenido a 100°C 109*
- *Figura 4.2.9 Principales estructuras de los flavonoides 111*
- *Figura 4.2.10 Estructura de fisetinidina y estructuras D y E 112*
- *Figura 4.2.11 Cromatograma HPLC-ESI-TOF del extracto acuoso de corteza de eucalipto 112*
- *Figura 4.2.12 Cromatograma HPLC-ESI-TOF del extracto acuoso de la cáscara de castaña 112*
- *Figura 4.2.13 Espectro CP MAS RMN-¹³C del extracto acuoso de cáscara de castaña 115*

- *Figura 4.2.14 CP MAS RMN-¹³C espectro del extracto acuoso de corteza de eucalipto* 117
- *Figura 4.2.15 Estructuras típicas de galotáninos y elagitaninos (Romer et al., 2011)*..... 118
- *Figura 4.2.16 Espectro de masas MALDI-TOF del extracto de cáscara de castaña obtenido con 1,5% de Na₂SO₃ a 90°C* 120
- *Figura 4.2.17 Espectro de masas MALDI-TOF del extracto de cáscara de castaña obtenido con 1,5% de Na₂SO₃ y 0,75% de NaOH a 90°C*..... 121
- *Figura 4.2.18 Espectro de masas MALDI-TOF del extracto de cáscara de castaña obtenido con 2,5% de NaOH a 90°C* 122
- *Figura 4.2.19 Espectro de masas MALDI-TOF del extracto de cáscara de castaña obtenido con 2,5% de Na₂SO₃ y 2,5% de NaOH a 90°C*..... 123
- *Figura 4.3.1 Variación del tiempo de gel con la concentración de PAR para el extracto EXCC1 a su pH natural (6)* 125
- *Figura 4.3.2 Variación del tiempo de gel con la concentración de HEX para el extracto EXCC1 a su pH natural (6)* 126
- *Figura 4.3.3 Variación del tiempo de gel con la concentración de GLI para el extracto EXCC1 a su pH natural (6)* 126
- *Figura 4.3.4 Variación del tiempo de gel con la concentración de TRIS para el extracto EXCC1 a su pH natural (6)* 126
- *Figura 4.3.5 Variación del tiempo de gel en función del pH para el extracto EXCC1 empleando un 10% de endurecedor* 128
- *Figura 4.3.6 Variación del tiempo de gel con el pH para el extracto EXCC1 empleando un 10% de TRIS* 128
- *Figura 4.3.7 Variación del índice de comportamiento de flujo, n, con el tiempo para los adhesivos preparados con el extracto de cáscara de castaña EXCC1 y PAR, HEX, TRIS y GLI como endurecedores*..... 136
- *Figura 4.3.8 Variación de la viscosidad aparente a 3 rpm con el tiempo para los adhesivos preparados con el extracto de cáscara de castaña EXCC1 y PAR, HEX, TRIS y GLI como endurecedores*..... 136
- *Figura 4.4.1 Termogramas experimentales a 10°C/min de los adhesivos preparados con el extracto EXCC1 y 10% de PAR a pH 6 y 8* 139

- *Figura 4.4.2 Termogramas experimentales a 10°C/min de los adhesivos preparados con el extracto EXCC1 y 5% HEX a pH 6 y 8..... 140*
- *Figura 4.4.3 Termogramas experimentales a 10°C/min de los adhesivos preparados con el extracto EXCC1 y 10%TRIS a pH 6 y 8 140*
- *Figura 4.4.4 Termogramas experimentales a 10°C/min de los adhesivos preparados con el extracto EXCC1 y 10% GLI a pH 6 y 8..... 140*
- *Figura 4.4.5 Termogramas experimentales a 10°C/min de los adhesivos preparados con el extracto EXCC2 y 10% PAR a pH 6 y 8..... 141*
- *Figura 4.4.6 Termogramas experimentales a 10°C/min de los adhesivos preparados con el extracto EXCC2 y 10% HEX a pH 6 y 8..... 141*
- *Figura 4.4.7 Termogramas experimentales a 10°C/min de los adhesivos preparados con el extracto EXCC2 y 10% TRIS a pH 6 y 8 141*
- *Figura 4.4.8 Termogramas experimentales a 10°C/min de los adhesivos preparados con el extracto EXCC2 y 10% GLI a pH=6 y 8 142*
- *Figura 4.4.9 Conversión frente al tiempo para los adhesivos de taninos de cáscara de castaña EXCC1 empleando PAR, TRIS, GLI y HEX como endurecedores a pH=6 ú 8 y a 120°C (a) o 140°C (b)..... 147*
- *Figura 4.4.10 Conversión frente al tiempo para los adhesivos de taninos de cáscara de castaña EXCC2 empleando PAR, TRIS, GLI y HEX como endurecedores a pH=6 ú 8 y a 120°C (a) o 140°C (b) 147*
- *Figura 4.4.11 Tiempo necesario para alcanzar el 50% de conversión para los extractos EXCC1 y EXCC2 con los cuatro endurecedores a 120 y 140°C..... 148*
- *Figura 4.4.12 Conversión vs. tiempo para los adhesivos preparados con extracto de cáscara de castaña EXCC1 y con la mezcla de extracto de cáscara de castaña EXCC1 (60%) y extracto de corteza de eucalipto EXCE (40%), empleando un 10% TRIS como endurecedor a pH = 8..... 150*
- *Figura 4.4.13 Módulo de Young en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento de 10°C/min para los adhesivos preparados con los extractos EXCC1 y EXCC2 empleando un 10% de PAR como endurecedor a pH natural . 151*
- *Figura 4.4.14 Módulo de Young en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento de 10°C/min para el adhesivo preparado con los extractos (a) EXCC1 y (b) EXCC2 empleando un 5% de HEX como endurecedor..... 151*

- *Figura 4.4.15 Módulo de Young en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento de 10°C/min para el adhesivo preparado con los extractos (a) EXCC1 y (b) EXCC2 empleando un 10% de HEX como endurecedor.....* 151
- *Figura 4.4.16 Módulo de Young en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento de 10°C/min para el adhesivo preparado con los extractos (a) EXCC1 y (b) EXCC2 empleando un 10% de TRIS como endurecedor.....* 152
- *Figura 4.4.17 Módulo de Young en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento de 10°C/min para el adhesivo preparado con los extractos (a) EXCC1 y (b) EXCC2 empleando un 10% de GLI como endurecedor* 152
- *Figura 4.4.18 Valores máximos del módulo de Young (MOE) para los adhesivos preparados con los extractos EXCC1 y EXCC2 y los cuatro endurecedores ensayados* 153
- *Figura 4.4.19 Variación del módulo de Young desde el inicio hasta que se alcanza el valor máximo para los adhesivos preparados con los extractos EXCC1 y EXCC2 y los cuatro endurecedores ensayados* 155
- *Figura 4.4.20 Temperatura a la que se alcanza el valor máximo del módulo de Young (MOE) para los adhesivos preparados con los extractos EXCC1 y EXCC2 y los cuatro endurecedores ensayados.....* 156
- *Figura 4.4.21 Variación del módulo de almacenamiento(M') con el tiempo a 80°C para los adhesivos preparados con los extractos EXCC1 (a) o EXCC2 (b) y 10% de HEX, TRIS y GLI como endurecedores a pH=8* 157
- *Figura 4.4.22 Variación del módulo de almacenamiento hasta alcanzar el valor máximo para los adhesivos preparados con los extractos EXCC1 o EXCC2 y HEX, TRIS y GLI como endurecedores a pH=8 y 80°C.....* 158
- *Figura 4.4.23 Grado de curado mecánico frente al tiempo para los adhesivos preparados con los extractos EXCC1 (a) o EXCC2 (b) y TRIS), HEX y GLI como endurecedores a pH=8 y 80°C.....* 159
- *Figura 4.4.24 Variación del módulo de almacenamiento (M') con el tiempo a 80°C para los adhesivos preparados con extractos de cáscara de castaña (EXCC1) y corteza de eucalipto (EXCE): 100% EXCC1, 60% EXCC1+40%EXCE y 40% EXCC1+60% EXCE, y 10% de TRIS como endurecedor* 160
- *Figura 4.4.25 Grado de curado mecánico frente al tiempo para los adhesivos preparados con extractos de cáscara de castaña (EXCC1) y corteza de eucalipto*

- (EXCE): 100% EXCC1, 60% EXCC1+40%EXCE y 40% EXCC1+60% EXCE, y 10% de TRIS como endurecedor a pH=8 y 80°C 160
- *Figura 4.4.26 Espectros FTIR del extracto de cáscara de castaña (EXCC1) curado sin endurecedor y de los adhesivos obtenidos del curado de una mezcla de EXCC1 con GLI 10% (pH=6), HEX 5% (pH=8), TRIS 10% (pH=8) y PAR 10% (pH=6).....*
..... 161
 - *Figura 4.4.27 Contribución del endurecedor en el proceso de polimerización del tanino* 162
 - *Figura 4.4.28 Espectro RMN- 13C del extracto EXCC1 curado sin adición de endurecedor* 164
 - *Figura 4.4.29 Espectro RMN-13C del extracto EXCC1 curado con 10% de PAR a pH=6.....* 166
 - *Figura 4.4.30 Espectro RMN-13C del extracto EXCC1 curado con 5% de HEX a pH=8.....* 168
 - *Figura 4.4.31 Espectro RMN-13C del extracto EXCC1 curado con 10% de TRIS a pH=8.....* 170
 - *Figura 4.4.32 Espectro RMN-13C del extracto EXCC1 curado con 10% de GLI a pH=6.....* 172
 - *Figura 4.4.33 Grado de polimerización del extracto de cáscara de castaña EXCC1 curado solo y en presencia de los distintos endurecedores.....* 173
 - *Figura 4.4.34 Intensidad relativa de las bandas más relevantes estandarizada en base a la banda en torno a 144 ppm* 174
 - *Figura 4.4.35 Espectro RMN-¹³C de la mezcla de extractos 60%EXCC1+40% EXCE curada con 10% de TRIS a pH = 8* 174
 - *Figura 4.5.1 Perfil de densidad de una muestra del tablero preparado con el adhesivo formulado con el extracto EXCC1 y 12% de GLI como endurecedor a pH=8.....* 178
 - *Figura 4.5.2 Tableros preparados con los extractos EXCC1 (a) y EXCC2 (b)....* 179

RESUMEN/ABSTRACT

En la actualidad la mayor parte de los productos de madera industriales se fabrican con resinas termoestables sintéticas, siendo las más empleadas las basadas en formaldehído. Sin embargo, consideraciones medioambientales y de salud, están conduciendo a estándares cada vez más severos en cuanto a las emisiones máximas permitidas de formaldehído por parte de los tableros de madera. Esto, unido al incremento de los costes de las resinas sintéticas derivadas del petróleo, ha intensificado la búsqueda de resinas alternativas basadas en materiales naturales y no perjudiciales para el medioambiente para la preparación de adhesivos de madera. Así, se han propuesto diferentes tipos de resinas libres de formaldehído basadas en taninos condensados, lignina, aceites vegetales, proteínas y harina de soja.

Taninos extraídos de materiales lignocelulósicos han sido empleados en la formulación de adhesivos en combinación con resinas sintéticas basadas en formaldehído o empleando formaldehído como endurecedor, con resultados satisfactorios en la preparación de paneles de madera. Sin embargo, la posible presencia de formaldehído libre en los paneles acabados, limita su atractivo comercial. En este trabajo, se planteó la formulación de adhesivos totalmente libres de formaldehído y basados en taninos obtenidos a partir de varios residuos lignocelulósicos forestales y/o industriales, lo cual puede lograrse mediante el empleo de compuestos endurecedores alternativos tales como el glioxal, la hexametilentetramina y el tris(hidroximetil)-nitrometano.

La cáscara y el erizo de la castaña (*Castanea sativa*) y la corteza de eucalipto (*Eucalyptus globulus*) son residuos lignocelulósicos producidos en cantidades considerables por las industrias alimentaria y forestal (pasta de celulosa y paneles de madera) gallegas, respectivamente. Su disponibilidad, su carácter renovable y su naturaleza química han sido las razones para plantear un aprovechamiento orientado al desarrollo de productos de alto valor añadido y alternativo a su actual empleo en la producción de energía en las industrias que los generan.

El estudio se realizó en varias etapas: estudio de las condiciones de extracción y caracterización de los extractos de taninos obtenidos, formulación de los adhesivos y caracterización físico-química de los mismos y fabricación de tableros de partículas con los adhesivos seleccionados y análisis de su calidad.

El estudio de las condiciones de extracción se comenzó con un estudio preliminar aplicado a la cáscara de castaña y a la corteza de eucalipto en el que se concluyó que

los extractos de cáscara de castaña presentaban mejores propiedades para la formulación de adhesivos para paneles de madera que los de corteza de eucalipto debido a los mayores valores del número de Stiasny y del contenido en fenoles totales, unidos a rendimientos de extracción sensiblemente superiores. Adicionalmente, se seleccionaron los agentes de extracción e intervalos de concentración a ensayar en una segunda etapa de optimización en la que mediante un diseño factorial 2^3 se analizó la influencia de las concentraciones de NaOH (0-1,5-3% basado en material seco) y Na_2SO_3 (1,5-3-4,5% basado en material seco) y de la temperatura (90-95-100°C) en el rendimiento de extracción y en las siguientes propiedades de los extractos: número de Stiasny, contenido en fenoles totales, contenido en proantocianidinas, pesos moleculares medios en número y en peso, y parámetros de la ley de la potencia (índice de comportamiento de flujo e índice de consistencia) de sus disoluciones acuosas.

Tanto para la extracción de cáscara de castaña como para la de corteza de eucalipto, en general, la concentración de NaOH resultó ser la variable independiente más significativa y la temperatura la menos significativa, sobre todo para la extracción de corteza de eucalipto.

Analizando de forma conjunta los resultados obtenidos para las todas las variables dependientes consideradas en el diseño experimental, se seleccionaron como óptimas las siguientes condiciones para la extracción de cáscara de castaña: 1,5% de Na_2SO_3 , 0,75% de NaOH, 1 hora de tiempo de extracción, una relación sólido/líquido de 1/10 (peso/peso) y una temperatura de 90°C (extracto EXCC1).

Adicionalmente, se seleccionó un segundo extracto de cáscara de castaña, el obtenido operando bajo condiciones de operación más drásticas de concentración de álcali y temperatura (4,5% Na_2SO_3 , 3% NaOH y temperatura de 100°C), con objeto de analizar la influencia de las propiedades del extracto sobre el adhesivo preparado y sobre la calidad de los tableros fabricados con él (extracto EXCC2).

En el caso de la corteza de eucalipto, los extractos no alcanzaron en ningún caso el mínimo número de Stiasny necesario para su empleo en adhesivos. No obstante, con el fin de analizar el efecto de la combinación de taninos de carácter hidrolizable (corteza de eucalipto y erizo de castaña) y condensados (cáscara de castaña) sobre las propiedades de los adhesivos resultantes, tanto la corteza de eucalipto como el erizo de

la castaña se extrajeron en las condiciones seleccionadas como óptimas para la cáscara de castaña (extractos EXCE y EXEC, respectivamente).

A continuación, se procedió al análisis estructural de extractos seleccionados de cáscara de castaña y de corteza de eucalipto mediante espectroscopia FTIR, espectrometría MALDI-TOF, espectroscopia RMN-¹³C y espectrometría de masas HPLC-ESI-TOF.

La técnica de HPLC-ESI-TOF mostró que el extracto acuoso de cáscara de castaña consistía mayoritariamente de unidades de catequina/epicatequina, galocatequina/epigalocatequina, dicatequina y la estructura de dímero D y el extracto acuoso de corteza de eucalipto consistía en mezclas de poligaloilglucosas (galotaninos) y algunos otros compuestos fenólicos, mono-galoil glucosa, catequina, epicatequina, ácido elágico, quercetina-3-o-rhamnosido e isorhamnetina. Las técnicas de RMN-¹³C y MALDI-TOF revelaron que el extracto acuoso de cáscara de castaña está compuesto principalmente por procianidinas y prodelfinidinas, aunque no se descartó la presencia de prorrobinetinas, mientras que el extracto acuoso de corteza de eucalipto es una mezcla de galotaninos y elagitaninos con un pequeño porcentaje de taninos condensado.

La técnica MALDI-TOF también se utilizó para comparar los extractos de cáscara de castaña obtenidos bajo diferentes condiciones de extracción. Se observaron cambios en las estructuras de los flavonoides predominantes (catequina/epicatequina, epigalocatequina y galato de epicatequina) y otras estructuras menores (fisetinidina y estructuras E y D) y en la cantidad de azúcares unidos a ellos. La extracción seleccionada anteriormente como óptima (EXCC1) dio lugar a los extractos con el menor grado de polimerización y la menor concentración de azúcares unidos a la estructura flavonoide, lo que los hace más adecuados para la preparación de adhesivos.

Empleando el extracto de cáscara de castaña EXCC1, se estudió el efecto del tipo y concentración de endurecedor empleado (paraformaldehído, hexametilentetramina, glioxal y tris(hidroximetil)-nitrometano), así como del pH, sobre el tiempo de gel de disoluciones acuosas de dichos extractos. El objetivo fue seleccionar los valores de las variables ensayadas que conducen a adhesivos con tiempos de gel aceptables para la fabricación de tableros de madera. Esto implica que el tiempo de gel no ha de ser ni demasiado corto (que el curado se produzca antes de que el prensado sea efectivo) ni demasiado largo (que requiera un tiempo de prensado excesivo). Para el glioxal y el tris(hidroximetil)-nitrometano se seleccionó una concentración de endurecedor del 10%

para continuar con los experimentos, por conducir en ambos casos a tiempos de gel aceptables para adhesivos para tableros de madera. Para hexametilentetramina y paraformaldehído los tiempos de gel fueron cortos a todas las concentraciones ensayadas y, aunque el valor habitualmente empleado para otros adhesivos basados en taninos está en torno al 5%, en la siguiente serie de experimentos se empleó una concentración del 10%, para poder comparar los resultados con los de los otros dos endurecedores. En cuanto al pH, los valores seleccionados fueron el pH natural (pH=6) para glioxal y paraformaldehído, en torno a 6-7 para tris(hidroximetil)-nitrometano y en torno a 8 para hexametilentetramina.

A continuación, se estudió la variación del comportamiento reológico de disoluciones acuosas del extracto EXCC1 con el tiempo y el pH, con el fin de conocer el tiempo de vida útil de los adhesivos preparados. Se concluyó que a pH superior a 8 la vida útil del adhesivo se reduce significativamente. Las condiciones de operación que condujeron a tiempo de vida útil satisfactorios para los diferentes endurecedores ensayados fueron: paraformaldehído 10% y pH=6; hexametilentetramina 5% y pH=8; tris(hidroximetil)-nitrometano 10% y pH=8; glioxal 10% y pH=6. Por otra parte, todos los adhesivos preparados presentaron en mayor o menor medida un comportamiento pseudoplástico, más pronunciado con el progreso de la reacción a temperatura ambiente. También se analizó el tiempo de vida útil de adhesivos preparados empleando el extracto de cáscara de castaña EXCC2 con los cuatro endurecedores, observándose que tanto la disolución acuosa de este extracto como los adhesivos preparados con esta presentaban un carácter pseudoplástico significativamente más pronunciado que los del extracto EXCC1. Por otra parte, para ambos extractos es el tris(hidroximetil)-nitrometano el endurecedor que conduce a adhesivos con un mayor tiempo de vida útil, mientras que el paraformaldehído muestra el efecto opuesto lo que limita la aplicabilidad industrial de los adhesivos preparados con él.

Mediante distintas técnicas de análisis térmico se estudió el curado de los adhesivos preparados con los extractos de cáscara de castaña EXCC1 y EXCC2 y los cuatro endurecedores paraformaldehído, hexametilentetramina, tris(hidroximetil)-nitrometano y glioxal. El curado químico se analizó por DSC (calorimetría diferencial de barrido) y el curado mecánico por TMA (análisis termomecánico) y DMA (análisis dinamomecánico). Además, también se analizó comparativamente por DSC y DMA el curado de sistemas adhesivos preparados con mezclas de extractos de cáscara de

castaña y corteza de eucalipto empleando tris(hidroximetil)-nitrometano como endurecedor.

Para el extracto EXCC1, la entalpía más alta correspondió a los adhesivos de tris(hidroximetil)-nitrometano seguidos por los de hexametilentetramina y finalmente, los adhesivos con glioxal y paraformaldehído, en este orden, con valores significativamente más bajos. Por lo que respecta al extracto EXCC2, los adhesivos de hexametilentetramina presentaron la mayor entalpía de curado seguidos de los de tris(hidroximetil)-nitrometano, glioxal y paraformaldehído. En cuanto a la influencia del pH del adhesivo sobre la entalpía de curado, sólo fue significativa para los adhesivos de hexametilentetramina para los dos extractos y para los de tris(hidroximetil)-nitrometano sólo para el extracto EXCC1.

En el análisis térmico se observó que para los adhesivos preparados con el extracto EXCC2, la mayor velocidad de curado mecánico se consiguió para el adhesivo preparado con tris(hidroximetil)-nitrometano que mostró la menor velocidad de curado químico. Este comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta que para el adhesivo con tris(hidroximetil)-nitrometano hay un rápido aumento de las propiedades mecánicas para bajos niveles de curado químico. En los adhesivos preparados con el extracto EXCC1, el glioxal mostró las mayores velocidades de curado mecánico y químico, seguido del tris(hidroximetil)-nitrometano en lo que respecta al curado mecánico ya que presentó la menor velocidad de curado químico, y de la hexametilentetramina, endurecedor que junto con el glioxal presenta la mayor velocidad de curado químico. Además, para un adhesivo dado la velocidad de curado mecánico fue superior a la de conversión química.

Por último, para evaluar la influencia sobre la reacción de curado de la adición de taninos de carácter hidrolizable, se estudió mediante DSC el curado de un adhesivo preparado con extracto de cáscara de castaña EXCC1 (60%) y extracto de corteza de eucalipto EXCE (40%) empleando un 10% de tris(hidroximetil)-nitrometano como endurecedor a pH=8. No se observó una diferencia significativa entre las entalpías de curado del adhesivo preparado por mezcla de los extractos EXCC1 y EXCE y el preparado sólo con extracto EXCC1, lo que demuestra la participación en la reacción de curado de los taninos presentes en el extracto de corteza de eucalipto. Sin embargo, la adición de los taninos de corteza de eucalipto sí que provocó una clara reducción de

la temperatura a la que se alcanza el máximo del pico exotérmico, lo que se refleja también en la velocidad de la reacción de curado.

Por otra parte, al modificar la relación de extractos de cáscara de castaña y de corteza de eucalipto, se observó mediante DMA que cuando están en la relación 60/40 (p/p), los resultados son análogos a los obtenidos para un 100% de extractos de cáscara de castaña. Sin embargo, cuando la relación se reduce a 40/60 hay un descenso significativo en el valor máximo que alcanza el módulo de almacenamiento y en la velocidad de curado mecánico.

Mediante las técnicas espectroscópicas FTIR y RMN-¹³C se estudiaron las características estructurales de los adhesivos preparados con el extracto de cáscara de castaña EXCC1 y paraformaldehído, glioxal, hexametilentetramina y tris(hidroximetil)-nitrometano como endurecedores.

De los análisis realizados se concluyó, tomando como base la formación de puentes metileno, que el grado de polimerización de los adhesivos depende del endurecedor utilizado disminuyendo en el orden tris(hidroximetil)-nitrometano >paraformaldehído>glioxal>hexametilentetramina. Para la hexametilentetramina se encontró que durante el proceso de polimerización no se forman únicamente puentes metileno sino también una cantidad significativa de puentes de bencilamina (siendo los tribencilamina los mayoritarios), los cuales también se detectaron aunque en menor medida cuando se usó tris(hidroximetil)-nitrometano como endurecedor.

Por último se analizó el espectro de RMN-¹³C de la mezcla de extracto de cáscara de castaña y corteza de eucalipto curado con 10% de tris(hidroximetil)-nitrometano, observándose que las bandas debidas a los enlaces interflavonoides aumentan su intensidad relativa respecto a las obtenidas para el extracto de cáscara de castaña y la intensidad de las bandas debidas a los carbonos C6 y C4 libres se incrementan considerablemente. Finalmente, las bandas correspondientes a los puentes por bencilamina también aumentan, lo que sugiere que se produce un aumento de este tipo de enlaces.

Con los adhesivos preparados con los extractos de cáscara de castaña EXCC1 y EXCC2 en las condiciones de % de endurecedor y pH seleccionadas en los análisis previos, se prepararon tableros de partículas.

Comparando los valores de la resistencia mecánica en seco de los tableros, medida por su índice de adhesión interna (A_I), se ha encontrado una influencia significativa tanto del tipo de extracto como del endurecedor. Los mejores resultados correspondieron a los tableros preparados con los adhesivos formulados con el extracto EXCC1 y dos de los endurecedores seleccionados como alternativos al paraformaldehído, tris(hidroximetil)-nitrometano y hexametilentetramina por este orden. No obstante, hay que tener en cuenta que todos los tableros cumplieron con la norma EN 312 para tableros de tipo P2 de uso interior en medio seco. Por ello, puede resultar de interés desde el punto de vista de la economía del proceso la aplicación de los adhesivos formulados con el extracto EXCC2 puesto que el rendimiento de extracción fue significativamente mayor.

Al analizar las características de resistencia al agua de los tableros, se observó que aquellos preparados con los adhesivos formulados con el extracto EXCC2, presentaron una resistencia al agua mucho menor con en general, porcentajes de hinchamiento en espesor y absorción significativamente mayores que los formulados con el EXCC1. Esto se justifica debido a la acción del sulfito sódico que aumenta la solubilidad en agua de los taninos. Los mejores resultados de A_I tras 24 h de inmersión en agua se obtuvieron para los tableros preparados con los adhesivos formulados con el extracto EXCC1 con paraformaldehído y tris(hidroximetil)-nitrometano como endurecedores, y que también presentaron los valores más bajos de los % de hinchamiento en espesor y absorción.

Los endurecedores que se han ensayado como sustitutos del PAR, han conducido a tableros con la misma resistencia mecánica en el caso del tris(hidroximetil)-nitrometano con el extracto EXCC2, e incluso se han obtenido valores mayores de la adhesión interna del tablero cuando se empleó el extracto EXCC1 con tris(hidroximetil)-nitrometano y hexametilentetramina. Asimismo, los tres endurecedores empleados han conducido a una gran reducción de la emisión de formaldehído por parte del tablero con respecto al obtenido para el paraformaldehído, siendo la hexametilentetramina el endurecedor que ha conducido a tableros con una menor emisión.

En una segunda etapa, se prepararon tableros de partículas con adhesivos formulados con mezclas de extractos de cáscara de castaña (EXCC1) y extractos de corteza de eucalipto (EXCE) o de erizo de castaña (EXEC), empleando en todos los casos un 10% de tris(hidroximetil)-nitrometano como endurecedor a $\text{pH}=8$.

Para los adhesivos formulados añadiendo extractos de corteza de eucalipto, hasta un porcentaje de adición del 40%, los tableros son aptos para uso interior de tipo P2, sin embargo, cuando el porcentaje añadido alcanza el 60% el índice de adhesión desciende significativamente y no superan la norma. Con respecto a los resultados obtenidos para la resistencia al agua ninguno de los tableros superó la norma EN 312. En el caso de los adhesivos formulados añadiendo extractos de erizo de castaña, todos los tableros preparados superan la norma EN-312 para tableros tipo P2 de uso interior, aunque la A_I decrece al aumentar el % de EXEC del 0 al 40%. Sin embargo, tampoco en este caso ninguno de los tableros supera la norma para uso exterior.

Finalmente, se prepararon tableros con un adhesivo formulado con extractos de cáscara de castaña utilizando cáscara obtenida por pelado manual de castañas en lugar del residuo industrial, obtenidos en las mismas condiciones de extracción que los anteriores. Los valores de adhesión interna de estos tableros mejoran considerablemente los obtenidos para el tablero preparado con el adhesivo formulado con el extracto EXCC1, lo que puede atribuirse a la mayor pureza de la materia prima, y de los extractos ya que el residuo industrial fue sometido a un lavado con agua caliente en el proceso de pelado de las castañas. Por lo que respecta al valor del % de hinchamiento en espesor, se encuentra una reducción importante de los valores de hinchamiento y de absorción respecto al obtenido con el extracto EXCC1, y sobre todo un gran aumento en el valor de A_I del tablero tras 24 h de inmersión en agua.

De todo el trabajo realizado podemos concluir que la extracción de cáscara de castaña con disoluciones acuosas de NaOH y Na₂SO₃ en condiciones optimizadas de temperatura y concentración de álcali permite obtener taninos de tipo condensado aplicables a la formulación de adhesivos para tableros de madera que pueden sustituir a los adhesivos comerciales basados en fenol y formaldehído para aplicaciones de uso interior. Por otra parte, los taninos de cascara de castaña pueden ser combinados con bajas proporciones de taninos de tipo hidrolizable de erizo de castaña o corteza de eucalipto sin reducirse significativamente la calidad de los tableros. Los adhesivos preparados, formulados con endurecedores alternativos al paraformaldehído, tales como glioxal, tris(hidroximetil)-nitrometano y hexametilentetramina, presentan la ventaja adicional de eliminar completamente el formaldehído de las formulaciones lo que significa un importante avance para alcanzar las restricciones medioambientales cada vez más severas de la industria del tablero.

Nowadays most industrial wood products are manufactured with thermosetting synthetic resins being the most used those based on formaldehyde. However, environmental and health considerations are leading to more severe standards according to the maximum permissible formaldehyde emissions from wood-based boards. This joined with the increasing costs of petroleum-based synthetic resins has intensified the search for alternative resins based on natural and environmentally friendly materials for wood adhesives preparation. Therefore, there are proposals of different types of formaldehyde-free resins, based on condensed tannins, lignin, vegetable oils, proteins and soy flour.

Tannins extracted from lignocellulosic materials have been employed in the formulation of adhesives in combination with synthetic resins based on formaldehyde or using formaldehyde as hardener, with satisfactory results in the preparation of wood boards. However, the possible presence of free formaldehyde in the finished boards, limits its commercial attractive. In this work the formulation of totally formaldehyde-free adhesives based on tannins obtained from some lignocellulosic forest and/or industrial wastes was considered. This can be achieved by using alternative hardener compounds such as glyoxal, hexamethylenetetramine and tris(hydroxymethyl)-nitromethane.

Chestnut (*Castanea sativa*) shell and bur and eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) bark are lignocellulosic wastes produced in significant quantities by food and forest (pulp and wood boards) Galician industries, respectively. Its availability, its renewable character and chemical nature have been the reasons for proposing a new application oriented to the development of high added-value products as an alternative to their actual use for energy production in the industries that generate them.

The study was performed in various stages: study of extraction conditions and characterization of the tannin extracts obtained, adhesives formulation and their physicochemical characterization and particle board manufacture with selected adhesives and their quality analysis.

The extraction conditions study began with a preliminary study applied to chestnut shell and eucalyptus bark in which it was concluded that chestnut shell extracts showed better properties for wood board adhesives formulation than eucalyptus bark due to higher Stiasny number values and total phenol content, together with substantially

higher extraction yields. Additionally, the extraction agents and the concentration ranges to be tested in a second optimization stage were selected. Using a 2^3 factorial design the influence of NaOH concentration (0-1,5-3% based on dry material), Na_2SO_3 concentration (1,5-3-4,5% based on dry material) and temperature (90-95-100° C) on the extraction yield and the following extract properties: Stiasny number, phenols total content, proanthocyanidins content, molecular average weights in number and in weight, and parameters of the power law (flow behaviour index and consistency index) of these aqueous solutions, was analyzed.

For chestnut shell and eucalyptus bark extractions, in general, NaOH concentration proved to be the most significant independent variable and temperature the less significant, especially for the eucalyptus bark extraction.

Analyzing together the results obtained for all dependent variables considered in the experimental design, the following conditions: 1.5% Na_2SO_3 , 0.75% NaOH, extraction time 1 h, solid/liquid ratio 1/10 (weight/weight) and temperature 90°C (EXCC1 extract) were selected as optimal for chestnut shell extraction.

Additionally, a second chestnut shell extract was selected, one obtained under more severe operating conditions of alkali concentration and temperature (4.5% Na_2SO_3 , 3% NaOH and 100°C) in order to analyze the influence of extract properties on the adhesive prepared and on the quality of the boards manufactured with it (EXCC2 extract).

For eucalyptus bark, the extracts did not reach in any case the minimum Stiasny number required for their use in adhesives. However, in order to analyze the effect of the combination of hydrolysable tannins (the eucalyptus bark and chestnut bur ones) and condensed tannins (the chestnut shell ones) on the final adhesive properties, both eucalyptus bark and chestnut bur were extracted under the conditions selected as optimal for chestnut shell (EXCE and EXEC extracts, respectively).

Then, the structural analysis of selected chestnut shell and eucalyptus bark extracts was carried out by using FTIR spectroscopy, MALDI-TOF spectrometry, ^{13}C -NMR spectroscopy and HPLC-ESI-TOF mass spectrometry.

HPLC-ESI-TOF technique showed that aqueous chestnut shell extract consisted mainly of catechin/epicatechin, galocatechin/epigallocatechin, dicatechin units and of D dimer structure and that the aqueous eucalyptus bark extract consisted in mixtures of

poligalloylglucose (gallotannins) and some other phenolic compounds, mono-galloyl glucose, catechin, epicatechin, ellagic acid, quercetin-3-o-rhamnoside and isorhamnetin. ¹³C-NMR and MALDI-TOF techniques showed that the aqueous chestnut shell extract is composed mainly of procyanidins and prodelphinidins, although the presence of prorobinetidins was not discarded, while aqueous eucalyptus bark extract is a mixture of gallotannins and ellagitannins with a small percentage of condensed tannins.

MALDI-TOF technique was also used to compare the chestnut shell extracts obtained under different extraction conditions. Changes were observed in the flavonoids predominant structures (catechin/epicatechin, epigallocatechin and epigallocatechin gallate), in other minor structures (fisetinidin and E and D structures) and in the amount of sugars attached to them. The extraction conditions selected previously as optimum (EXCC1) led to extracts with the lowest polymerization degree and concentration of sugars attached to the flavonoid structure, making them the most suitable for adhesive preparation.

Using the EXCC1 chestnut shell extract, the effect of the hardener type and concentration (paraformaldehyde, hexamethylenetetramine, glyoxal and tris(hydroxymethyl)-nitromethane) and pH, on the gel time of extract aqueous solutions was studied. The objective was to select the values of the variables tested that lead to adhesives with acceptable gel times for the production of wood boards. This implies that gel time should be neither too short (in which the curing process occurs before pressing is effective) nor too long (that requires an excessive press time). For glyoxal and tris(hydroxymethyl)-nitromethane hardeners a concentration of 10% led to acceptable gel times for wood board adhesive formulation, therefore, it was selected to continue the experiments. For hexamethylenetetramine and paraformaldehyde, gel times were too short at all concentrations tested, and although the value commonly used for other adhesives based on tannin is around 5%, in the next series of experiments a concentration of 10% was used in order to compare the results with those of the other two hardeners. With regard to pH, the values selected were, the natural pH (pH = 6) for GLI and paraformaldehyde, around 6-7 for tris(hydroxymethyl)-nitromethane and around 8 for hexamethylenetetramine.

In the next stage, the variation of the rheological behaviour of aqueous solutions of the EXCC1 extract with time and pH was studied, in order to know pot-life of the prepared adhesives. The conclusion was that at pH higher than 8 adhesive pot-life is

reduced significantly. The operating conditions which led to satisfactory pot-life for the different hardeners tested were: 10% paraformaldehyde and pH=6; 5% hexamethylenetetramine and pH=8, 10% tris(hydroxymethyl)-nitromethane and pH=8; 10% glyoxal and pH=6. On the other hand, all adhesives prepared showed in greater or lesser extent a pseudoplastic behaviour, which was more pronounced with the reaction progress at room temperature. The pot-life of the adhesives prepared using EXCC2 chestnut shell extract with the four hardeners was also analyzed, showing that not only the aqueous extract solution but also the adhesives prepared with it showed a significantly more pronounced pseudoplastic character than adhesives prepared with EXCC1 extract. It was also observed that, for both extracts tris(hydroxymethyl)-nitromethane is the hardener that leads to adhesives with higher pot-lives, while paraformaldehyde shows the opposite effect which limits its industrial applicability.

Using different thermal analysis techniques, the curing process of the adhesives prepared with EXCC1 and EXCC2 chestnut shell extracts and the four hardeners paraformaldehyde, hexamethylenetetramine, tris(hydroxymethyl)-nitromethane and glyoxal was studied. Chemical curing was analyzed by DSC (differential scanning calorimetry) and mechanical curing by TMA (thermomechanical analysis) and DMA (dynamic mechanical analysis). In addition, the curing of adhesive systems prepared with mixtures of chestnut shell and eucalyptus bark extracts using tris(hydroxymethyl)-nitromethane as hardener was also analyzed comparatively by DSC and DMA.

For EXCC1 extract, the highest cure enthalpy corresponded to adhesives prepared with tris(hydroxymethyl)-nitromethane followed by those prepared with hexamethylenetetramine and finally with glyoxal and paraformaldehyde, in this order, with significantly lower values. In relation with EXCC2 extract, the adhesives prepared with hexamethylenetetramine, had the highest cure enthalpy followed by those prepared with tris(hydroxymethyl)-nitromethane, glyoxal and paraformaldehyde. Regarding the influence of pH in curing enthalpy, it was only significant for the adhesives prepared with hexamethylenetetramine for both extracts and for those prepared with tris(hydroxymethyl)-nitromethane only for the EXCC1 extract.

In thermal analysis it was observed that for adhesives prepared with EXCC2 extract, the higher mechanical cure rate was achieved for the adhesive prepared with tris(hydroxymethyl)-nitromethane that showed the lowest chemical cure rate. This behavior can be explained considering that for the tris(hydroxymethyl)-nitromethane

adhesive there is a quick increase of mechanical properties for low chemical curing levels. For the adhesives prepared with EXCC1 extract, glyoxal showed the highest mechanical and chemical cure rates, followed by tris(hydroxymethyl)-nitromethane in relation with the mechanical cure but with the lowest chemical cure rate, and by hexamethylenetetramine, the hardener that together with glyoxal had the highest chemical cure rate. For a given adhesive, mechanical cure rate was higher than chemical conversion rate.

Finally, to evaluate the influence of hydrolysable tannins addition on the curing reaction, the curing of an adhesive prepared with EXCC1 chestnut shell extract (60%) and EXCE eucalyptus bark extract (40%) using 10% of tris(hydroxymethyl)-nitromethane as hardener at pH=8 was studied by DSC. A significant difference was not observed between the curing enthalpies of the adhesive prepared by mixing of EXCC1 and EXCE extracts and that prepared only with EXCC1 extract, which demonstrates the participation of the eucalyptus bark tannins in the curing reaction. Nevertheless, the addition of eucalyptus bark tannins caused an important reduction in the temperature necessary to reach the maximum exothermic peak that is also reflected in the curing reaction rate.

By modifying the relative proportion of chestnut shell and eucalyptus bark extracts, it was observed using DMA that when the ratio is 60/40 (w/w), the results are similar to those obtained for 100% of chestnut shell extracts. Nevertheless, when the ratio is reduced to 40/60 there is a significant decrease in the maximum value reached by the storage modulus and in the mechanical cure rate.

The structural characteristics of the adhesives prepared with EXCC1 chestnut shell extract and paraformaldehyde, glyoxal, hexamethylenetetramine and tris(hydroxymethyl)-nitromethane as hardeners were studied by using FTIR and ¹³C-NMR spectroscopic techniques.

From the analysis performed, it was concluded, based on methylene bridge formation, that the adhesive polymerization degree depends on the hardener used, decreasing in the order tris(hydroxymethyl)-nitromethane>paraformaldehyde>glyoxal >hexamethylenetetramine. For hexamethylenetetramine, it was found that during the polymerization process not only methylene bridges are formed but also a significant amount of benzylamine bridges (being the majority tribenzylamine ones), which were

also detected when tris(hydroxymethyl)-nitromethane was used as hardener, but in a lesser extent.

Finally, the ^{13}C -NMR spectrum of the mixture of chestnut shell and eucalyptus bark extracts cured with 10% of tris(hydroxymethyl)-nitromethane was analyzed, showing that the relative intensities of the bands due to the interflavonoid bonds increase compared to those obtained for the chestnut shell extract alone, and that the intensity of the bands due to the free C4 and C6 carbons also increased considerably. The bands corresponding to benzylamine bridges also grow, suggesting that there is an increase of that type of bonds.

Particle boards were prepared using the adhesives formulated with EXCC1 and EXCC2 chestnut shell extracts in the conditions selected in the previous analysis of % hardener and pH.

By comparing the dry mechanical resistance of the boards, measured by the internal bond index (IB), it was found that there is a significant influence of the extract and hardener used. The best results were for the boards prepared with the adhesives formulated with EXCC1 extract and two of the hardeners selected as alternative to paraformaldehyde, tris(hydroxymethyl)-nitromethane and hexamethylenetetramine in this order. However, it must be taken into account that all boards complied with the EN 312 standard for P2 type boards for indoor use in dry conditions. For that reason, it might be of interest from the point of view of process economy, the application of the adhesives formulated with the EXCC2 extract as extraction yield was significantly higher.

When analyzing boards water resistance characteristics, it was observed that those prepared with adhesives formulated with EXCC2 extract, showed a much lower water resistance with in general, percentages of swelling and water absorption significantly higher than those formulated with the EXCC1 extract. This is justified by the sodium sulfite action, which increases the tannin solubility in water. The best IB results after 24 h of water immersion were obtained for the boards prepared with the adhesives formulated with EXCC1 extract and paraformaldehyde and tris(hydroxymethyl)-nitromethane as hardeners, and which also showed the lowest percentages of swelling and water absorption.

The hardeners tested as paraformaldehyde substitutes, have led to boards with the same mechanical resistance in the case of tris(hydroxymethyl)-nitromethane with the EXCC2 extract, and even higher IB values have been obtained when the EXCC1 extract was used with tris(hydroxymethyl)-nitromethane and hexamethylenetetramine. In addition, the three hardeners employed have led to a great reduction in the board formaldehyde emission with respect to paraformaldehyde, being hexamethylenetetramine the hardener that led to the boards with a lower emission.

In a second phase, particleboards were prepared using adhesives formulated with mixtures of chestnut shell (EXCC1) extracts and eucalyptus bark (EXCE) or chestnut bur (EXEC) extracts, using in all cases 10% tris(hydroxymethyl)-nitromethane as hardener at pH=8.

For the adhesives formulated adding eucalyptus bark extracts, up to a 40% addition, the boards are P2 type suitable for interior use, however, when the percentage added reaches the 60% the IB decreases significantly and the boards do not meet the standard. In relation with the board water resistance in any case the EN 312 standard was met. With respect to of the adhesives formulated adding chestnut bur extracts, all boards prepared met the EN-312 standard for P2 type boards for indoor use, although the IB diminished as the EXEC percentage increased from 0 to 40%. Nevertheless, also in this case none of the boards met the standard for outdoor use.

Finally, particleboards were prepared with an adhesive formulated with chestnut shell extracts obtained from manually peeled chestnuts instead of the industrial waste under the optimized extraction conditions. The board internal bond values improved considerably with respect to the board prepared with the adhesive formulated with EXCC1 extract. This can be due to the higher raw material and extracts purity, as the industrial waste was subjected to a hot water washing process used for chestnut peeling. In relation with the water resistance, there is a significant reduction in swelling and water absorption values compared with those obtained with the EXCC1 extract, especially a large increase in the IB board value after 24 hours in water.

From all the work done we can conclude that chestnut shell extraction with aqueous solutions of NaOH and Na₂SO₃ in optimized conditions of temperature and alkali concentration allows obtaining condensed type tannins applicable to the formulation of adhesives for wood boards, which can replace the commercial adhesives

based on phenol and formaldehyde for indoor applications. Moreover, chestnut shell tannins can be combined with low proportions of hydrolysable type tannins of chestnut bur or eucalyptus bark without reducing significantly board quality. The adhesives formulated with hardeners alternative to paraformaldehyde, such as glyoxal, tris(hydroxymethyl)-nitromethane and hexamethylenetetramine have the additional advantage of removing completely the formaldehyde from the formulations what means an important progress to pass the increasingly severe environmental restrictions of the board industry.

Capítulo 1

Introducción

1.1. LA INDUSTRIA FORESTAL DE GALICIA

La existencia de masas forestales en Galicia ha propiciado un desarrollo industrial suficientemente complejo y diversificado como para que en la actualidad pueda ser considerado como un sector con vida propia y sobre todo, con una enorme capacidad de crecimiento. No obstante la industria no sólo requiere cantidad de materia prima sino que cada vez es más importante la calidad de la misma. Dicha calidad viene dada por múltiples factores, de los cuales algunos dependen de las especies arbóreas, otros del medio y otros de las técnicas silvícolas que se apliquen a la masa forestal.

El espectacular desarrollo de las masas forestales en Galicia se ha producido en un período de tiempo muy corto. En el siglo XVIII estaba cubierto de masas arbóreas únicamente el 4% de la superficie gallega. Dicha cifra se duplicó en el primer cuarto del siglo XX y es en la segunda mitad del mismo cuando se alcanza la cifra del 41% de superficie arbolada.

Debe destacarse el gran potencial que la industria forestal encierra en sí misma, sustentado en las condiciones ampliamente favorables para la existencia de bosques en la mayor parte del territorio gallego, que con su diversidad de suelos y climas posibilitan una amplia gama de especies y productos forestales.

Según los datos de la Consellería do Medio Rural e do Mar del 2008, Galicia consta de 1.760.265 hectáreas de superficie forestal, la cual está compuesta por 332.599 ha de arbolado caducifolio, 369.888 ha de Eucalipto, 446.903 ha de pino y matorral de diversas características. En el Tercer Inventario Forestal Nacional (Ministerio de Agricultura Alimentación y Medio Ambiente) se refleja que el sector forestal de esta comunidad facturó 2.419 millones de euros en 2007, 17 por ciento de la facturación estatal, lo que la sitúa en la novena potencia europea en este ámbito.

La industria de la madera factura más de 1.700 millones de euros al año y da empleo a más de 21.000 personas. Galicia es la novena potencia forestal europea, liderando el sector a nivel nacional. El 50% de la madera que se corta en España procede de los montes gallegos. La industria de la madera gallega representa el 3,5% del PIB de la comunidad, siendo considerada por la Xunta de Galicia como sector estratégico. En una veintena de comarcas, la industria de la madera supone más del 25% del empleo industrial. La industria de la primera transformación de la madera gallega tiene un papel destacado a nivel nacional: el 43% de la producción nacional de madera

aserrada, el 33% de la de tablero y el 35% de la pasta de papel. Por su parte, la industria del mueble representa el 8% frente a otras comunidades con mayor tradición como la de Valencia o Cataluña. En cuanto a las exportaciones, retomaron la senda del crecimiento en el año 2010. El sector alcanzó los 1.893 millones de euros en exportaciones, lo que supuso un aumento del 39% con respecto a 2009. En el año 2010, la facturación del sector de la madera fue de 1.722 millones de euros, lo que supuso un incremento del 6% con respecto a 2009. Sin embargo, el descenso sufrido en la facturación de la industria de la madera gallega desde el año 2007 es del 29% (www.confemadera.es).

1.2. LA CORTEZA DEL EUCALIPTO (*EUCALYPTUS GLOBULUS*) Y LA CÁSCARA DE LA CASTAÑA (*CASTANEA SATIVA*)

La industria utiliza materias primas para obtener productos finales con mayor valor añadido mediante procesos que básicamente separan, transforman y purifican los productos. En los procesos industriales se producen salidas intermedias en forma de residuos, que proceden en muchos casos del desaprovechamiento de una gran fracción del material de partida. Considerando que la producción de residuos resulta inevitable, urge la necesidad de buscar alternativas para lograr un aprovechamiento de los mismos. Este aprovechamiento sería muy ventajoso para las empresas desde un punto de vista económico, ya que no sólo conseguirían su eliminación, sino también la valorización de éstos en forma de nuevos productos.

El castaño es un árbol que se distribuye principalmente en el Hemisferio norte, en Asia, principalmente en China, Corea y Japón, en el sur de Europa desde Turquía hasta las islas del Atlántico y en Estados Unidos. Las principales variedades son *Castanea Mollissima* en Asia (China, principalmente), *Castanea Sativa* en el sur de Europa y Turquía, y *Castanea dentata* en Norte America (Pereira-Lorenzo y Ramos Cabrer, 2004).

En el año 2009 en Galicia se obtuvo una producción total de 287.875 toneladas de castañas destacando Ourense con 199.856 toneladas, lo que la convierte en la comunidad autónoma con mayor producción del territorio español, muy por delante de las 7.776 toneladas de castañas producidas por Castilla y León y las 2.400 toneladas de Extremadura (Ministerio de Alimentación Agricultura y Medio Ambiente). La industria

alimentaria usa aproximadamente 8.000 toneladas por año castañas en la producción de marrón glacé, purés de castaña y otros productos. En el proceso de pelado de la castaña se genera un residuo, la cáscara, la cual representa aproximadamente el 10% en peso del total de la castaña.

El eucalipto (*Eucalyptus globulus*) es una de las especies forestales más importantes de Galicia y representa el 27% del volumen total de madera procesada en esta comunidad, siendo la primera región productora de España con el 40% de toda la producción estatal. El eucalipto se emplea principalmente en la elaboración de pasta de papel dedicándose un 83% de la madera extraída para esta aplicación, (www.maderas.com). El porcentaje de corteza en volumen en esta especie de eucalipto está entorno al 15–19 % (F.A.O., Organización de las Naciones Unidas para la alimentación y la agricultura, 1981).

La corteza del eucalipto (*Eucalyptus globulus*) y la cáscara de la castaña (*Castanea sativa*) son residuos lignocelulósicos que poseen utilidad potencial como materias primas para la industria química por proceder de fuentes renovables. Además, plantean problemas de eliminación y están desaprovechados en gran proporción, siendo en la actualidad su principal aplicación su uso como combustible, la más degradante de ellas. Por tanto, resulta de gran interés la búsqueda de alternativas que permitan un mejor aprovechamiento de estos residuos industriales teniendo en cuenta su composición química.

La composición química de la cáscara de castaña y de la corteza de eucalipto fueron determinadas en un trabajo previo (Vázquez *et al.*, 2008) y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1.2.1. La cáscara de castaña contiene muchos más compuestos extraíbles y lignina, pero mucho menos hidratos de carbono y cenizas que la corteza de eucalipto. Para ambos materiales, la glucosa y la xilosa son los azúcares más abundantes.

Tabla 1.2.1 Composición química de la cáscara de castaña (*Castanea sativa*) y de la corteza de eucalipto (*Eucalyptus globulus*)

	Cáscara de castaña (% sobre base seca)	Corteza de Eucalipto (% sobre base seca)
Cenizas	0,83	4,74
Extractos:		
Agua fría	3,85	2,59
Agua caliente	26,87	5,31
1% NaOH	71,32	26,58
Material libre de extractos	65,48	80,80
Lignina insoluble en ácido	29,15	16,73
Lignina soluble en ácido	2,83	2,48
Celulosa	19,20	41,63
Azúcares totales	33,82	62,47
Monosacáridos:	32,70	60,98
Glucosa	19,23	42,91
Galactosa	2,98	2,21
Xilosa	6,45	12,72
Arabinosa	2,52	2,26
Manosa	1,52	0,88

1.3. LOS TANINOS: DEFINICIÓN, CLASIFICACIÓN Y PROPIEDADES

1.3.1 Definición de taninos

La importancia de esta familia de compuestos de origen vegetal ha sido ampliamente demostrada científicamente, pero debido a la gran diversidad de orígenes, y de subfamilias que recoge, siempre ha sido complicado encontrar la definición adecuada del término tanino. Actualmente la definición más aceptada por la comunidad científica es la de Bate-Smith y Swain (1962): “*Compuestos fenólicos solubles en agua, con peso moleculares entre 500 y 3.000, que además de dar las reacciones usuales del fenol, tienen propiedades especiales tales como la capacidad de precipitar alcaloides, gelatinas y otras proteínas*”.

1.3.2 Localización y funciones dentro de la planta

Los taninos son un grupo heterogéneo de derivados fenólicos muy frecuentes en el cuerpo vegetal. Aparecen bien en las vacuolas, como gránulos finos o gruesos o cuerpos de formas variadas, de color amarillo, rojo o marrón, o bien impregnando las paredes de las mismas. Abundan en hojas, tejidos vasculares, peridermis, frutos inmaduros, cubiertas seminales y tejidos patológicos e impiden el crecimiento de hongos y microorganismos cuando ocurren lesiones en el duramen y el ritidoma. También pueden estar en células especiales, idioblastos tánicos o en las células epidérmicas.

A pesar de tener un origen común, la especificidad de las plantas le da a los taninos diferencias en color, calidad y concentración.

1.3.3 Propiedades de los taninos

Los taninos tienen la propiedad de formar complejos con macromoléculas, particularmente con las proteínas. Así forman enlaces colocándose entre las fibras de colágeno de la piel de los animales, por lo que se usan para "curtir la piel", dándole flexibilidad y resistencia. Esta propiedad explica también su astringencia (propiedad de vital importancia en la industria vinícola), al precipitar las *glicoproteínas* contenidas en la saliva haciendo que ésta pierda su poder lubricante.

Los taninos son compuestos que se oxidan al contacto con el aire. Son inodoros y de sabor agrio, solubles en agua, alcohol y acetona. Reaccionan con el cloruro férrico y otras sales. Son compuestos combustibles con un punto de inflamación de 199°C, poseen una temperatura de autoignición de 528,5°C y resultan poco tóxicos por ingestión o inhalación.

Se encuentran ampliamente distribuidos en el reino vegetal y se presentan en especies de familias vegetales de todo el mundo. Así, se han identificado aproximadamente 500 especies de plantas que contienen varias cantidades de taninos entre las principales familias botánicas. Entre las más destacadas se pueden citar a las *Leguminosae*, *Rosaceae*, *Polygonaceae*, *Fgaceae*, *Rhizophoraceae*, *Myrtaceae* y *Melastomataceae*. Existen además otros géneros, como las acacias (*Acacia* spp.), las encinas (*Quercus* spp.) y algunos pinos (*Pinus* spp.) que resultan importantes en la producción de estos productos (www.taninos.tripod.com).

1.3.4 Propiedades estructurales y clasificación de los taninos

Los taninos han sido investigados durante más de 100 años por lo que existen diferentes clasificaciones de acuerdo con el nivel del conocimiento que de ellos se tenía en cada momento. La clasificación de Freudenberg (Isaza, 2007), que sigue siendo empleada en la actualidad, tiene su fundamento en el tipo de estructura base del tanino. Dicha clasificación los agrupa en dos grandes clases: taninos hidrolizables y taninos condensados.

-Taninos hidrolizables o pirogálicos.

Este grupo ha tenido un espectacular avance en química y bioquímica desde 1989, gracias a los trabajos de Haslam, (1989), Porter, (1989); Hagerman y Butler (1989), Okuda *et al.*, (1990). Hoy en día se han descubierto ya más de 750 estructuras de nuevos taninos hidrolizables. Todos ellos son ésteres de ácidos fenólicos (Figura 1.3.1) con un azúcar (generalmente, glucosa) o un polialcohol (Okuda *et al.*, 1995), clasificándose en galotaninos y elagitaninos.

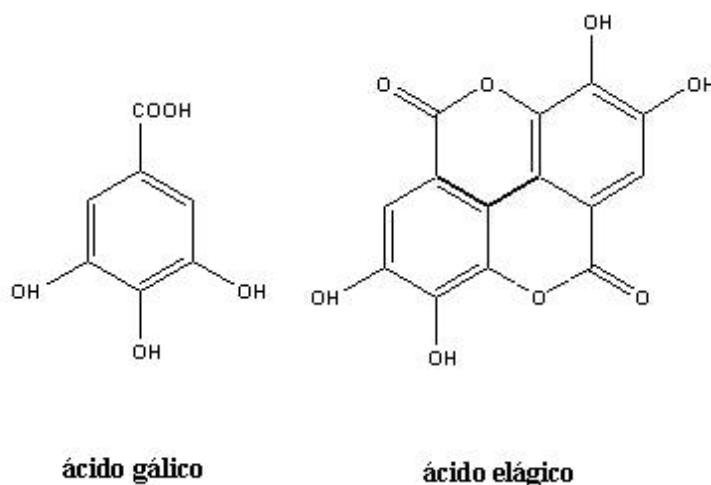


Figura 1.3.1 Estructuras de los componentes principales de las dos familias de taninos hidrolizables

a) Galotaninos:

Son ésteres del ácido gálico y del ácido digálico unidos entre sí por funciones ésteres entre el grupo $-COOH$ de uno de ellos y el $-OH$ del otro y a su vez unidos a monosacáridos como la glucosa. La estructura típica de esta familia es la de la pentagalolil glucosa (β -1,2,3,4,6-pentagalolil-*O*-D-glucosa o PGG) (Figura 1.3.2) , la cual tiene cinco enlace

éster idénticos que envuelven a los grupos hidroxilo alifáticos del anillo del azúcar. La forma enantiomérica α no se encuentra habitualmente en la naturaleza.

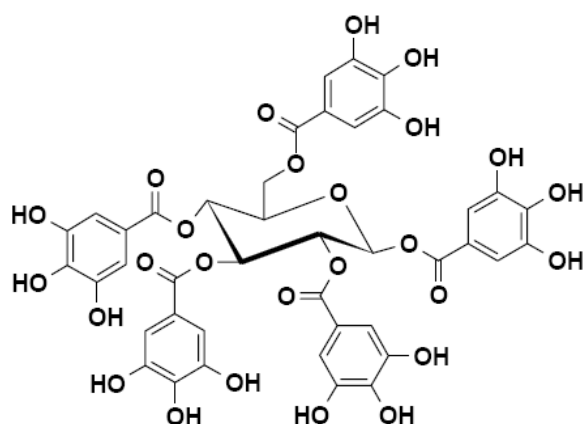


Figura 1.3.2 Estructura de la molécula de β -1,2,3,4,6-pentagaloiil- O-D-glucosa

En estructuras más complejas, otros grupos galoiilo adicionales pueden estar esterificando en *meta* a los hidroxilos de alguno de los grupos galoiilo de la unidad básica (uniones depsídicas), hasta llegar a una media de 6 a 9 grupos galoiilo por molécula (Figura. 1.3.3). Precisamente el ácido tánico, disponible comercialmente, es una mezcla de galotaninos.

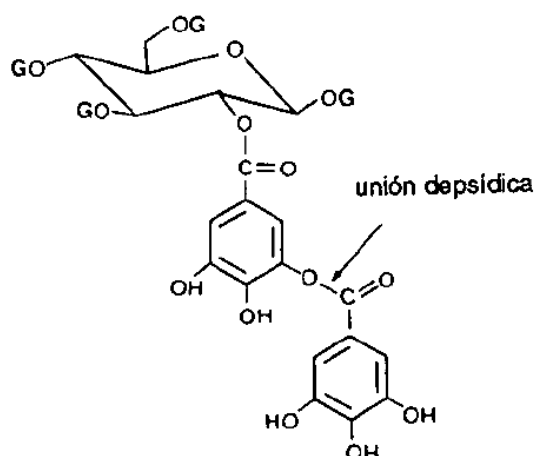


Figura 1.3.3 Galotanino con uniones depsídicas

b) Elagitaninos:

En los elagitaninos más comunes, los grupos galoiilo que esterifican hidroxilos adyacentes del poliol se unen, a su vez, oxidativamente entre sí mediante enlaces C-C para formar ésteres de ácido hexahidroxiidifénico (A) que por hidrólisis forma ácido

hexahidrodidifenico (B), el cual, espontáneamente, se convierte en la forma lactona o ácido elágico (C) (Figura 1.3.4).

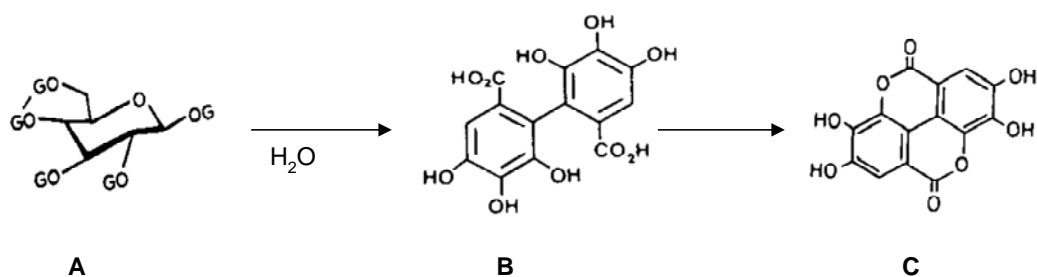


Figura 1.3.4 Ésteres de ácido hexahidrodidifenico (A) Ácido hexahidrodidifenico (B); Ácido elágico (C)

En los elagitaninos de este tipo, los hidroxilos glucosídicos, esterificados por los grupos galoilo son, con frecuencia, los de las posiciones C-2/C-3 y/o C-4/C-6, como se puede observar en el caso de la pedunculagina (Figura 1.3.5), aunque también pueden estar esterificados los de otras posiciones.

Se han descrito, por otra parte, elagitaninos en los que la glucosa se presenta en forma conformacional axial, en vez de ecuatorial, y así se pueden producir acoplamiento oxidativos entre grupos galoilo de posiciones alternas en el anillo glucosídico.

La mayoría de los taninos hidrolizables son elagitaninos de los tipos hasta aquí descritos. Sin embargo, existen también otros tipos como los dihidroelagitaninos y los taninos C-glicosídicos. Los dihidroelagitaninos presentan el grupo dihidrohexahidrodidifenilo (DHHDP) en su molécula. Como ejemplo, se puede considerar la geraniina (Figura 1.3.5) que, como se desprende de su estructura molecular, es tanto un dihidroelagitanino como un elagitanino.

En cuanto a los elagitaninos C-glicosídicos, se forman por la apertura del anillo de la glucosa y posterior C-glucosilación. La casuaniina, la casuarina y otros ampliamente distribuidos en *Fagáceas*, *Mirtáceas*, *Rosáceas* y otras familias de dicotiledóneas, son posiblemente biosintetizados a partir de pedunculagina (Figura 1.3.5) (Isaza, 2007).

Otro grupo importante es el de los taninos complejos, elagitaninos basados en glucosa de cadena abierta, enlazados con catequina u otro flavan-3-ol a través de enlace

C-C, como en el dímero cowaniin, aislado de hojas y tallos de *Cowania mexicana* (Rosaceae) (Ito *et al.*, 2007).

Existen también ésteres de ácido caféico con ácido quínico, llamados ácidos clorogénicos, que son tratados como taninos hidrolizables y algunos los llaman cafetaninos.

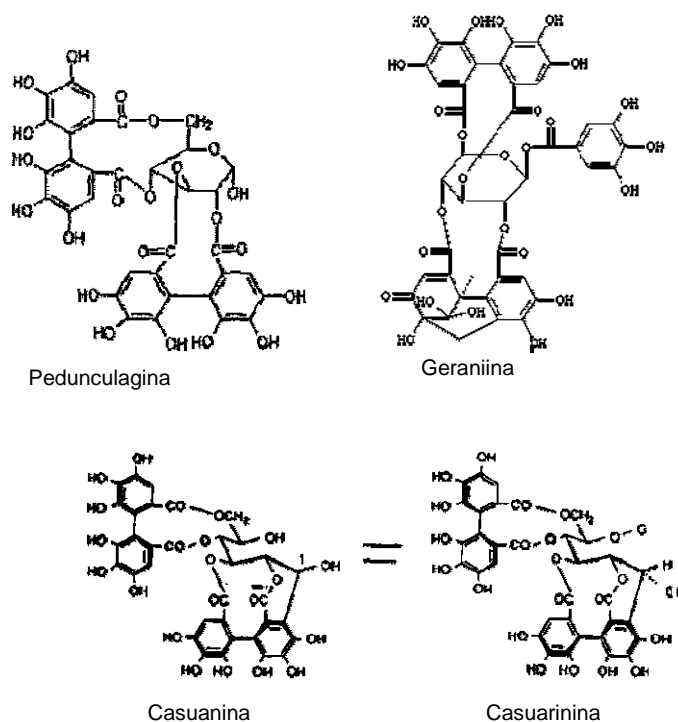


Figura 1.3.5 Estructura de diferentes tipos de elagitaninos frecuentes en la naturaleza (G=galoilo)

-Proantocianidinas o taninos condensados.

Fueron denominadas inicialmente como leucoantocianinas. Existen como oligómeros solubles, de 2 a 6 núcleos fenólicos flavan-3-ol (catequina, epicatequina, epigalocatequina o epigalocatequina 3-*O*-galato) (Figura 1.3.6), o como polímeros insolubles.

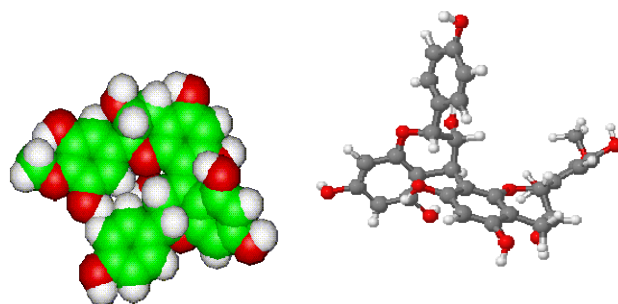


Figura 1.3.6 Vistas tridimensionales de un dímero de flavan-3-ol

Las unidades flavan-3-ol se polimerizan por enlaces carbono-carbono entre las posiciones 4→8 ó 4→6, vía sustitución aromática electrofílica de carbocationes flavan-4-il (o sus equivalentes), derivados de flavan-4-oles y/o flavan-3,4-dioles, y los centros nucleofílicos de los anillos A m-oxygenados de nucleófilos flavan-3-oles (Ferreira *et al.*, 2005).

Los progresos importantes en el campo de la química de las proantocianidinas comenzaron en los años 60, siguiendo los trabajos pioneros de Weinges (1964) y sus colaboradores, que fueron los primeros en aislar y caracterizar tanto las cuatro procianidinas dimeras principales (B-1, B-2, B-3 y B-4) (Figura 1.3.7) como sus peracetatos.

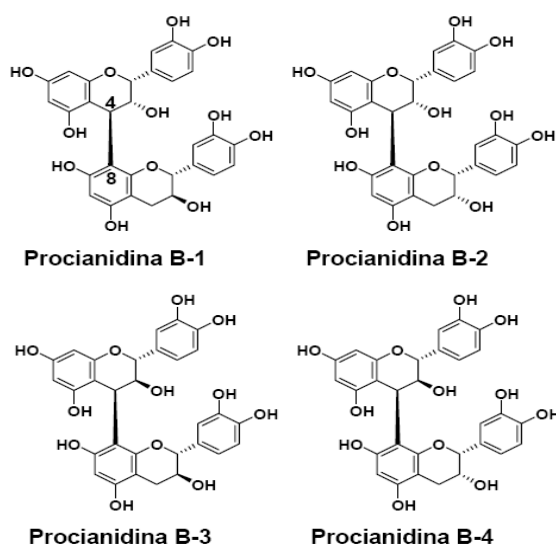


Figura 1.3.7 Estructuras de los cuatro principales dímeros de procianidinas

También se han aislado trímeros y moléculas con grados mayores de polimerización, hasta nueve como en el caso de *Arabidopsis thaliana* (Routaboul *et al.*, 2006). A pesar del predominio de las uniones C-C (4→8 y 4→6), se ha demostrado también una diversidad de uniones con la participación de centros nucleófilos alternativos, que han conducido a dímeros con uniones dioxano, como las leucofisetinidinas epímeras (3→4β:4β→3) y (3→4β:4α→3) aisladas de *Acacia mearnsii*, a enlaces C-4→C-2' como en los prorobinetinidinas α- y β- aislados de *Robinia pseudacacia* L., o a unidades de estilbeno terminales o intermedias como en el caso de las proguibourtinidinas dimeras y trímeras aislada de *Guibourtia coleosperma* (Ferreira *et al.*, 2005), como se observa en la Figura 1.3.8.

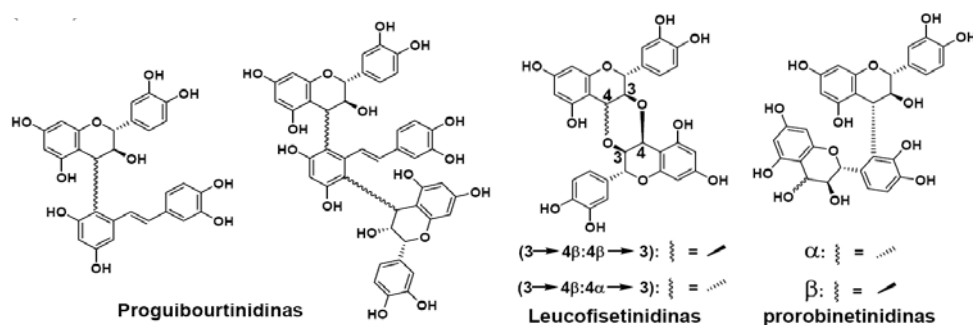


Figura 1.3.8 Estructuras con uniones alternativas a la predominante C-C (4→8 y 4→6)

En función de sus características estructurales las procianidinas se pueden clasificar en:

1. Flavanos, como la catequina, con un grupo -OH en posición 3 del anillo C
2. Flavonoles, representados por la quercitina, que posee un grupo carbonilo en posición 4 y un grupo-OH en posición 3 del anillo C
3. Flavonas, como la diosmetina, que poseen un grupo carbonilo en posición 4 del anillo C y carecen del grupo hidroxilo en posición C3
4. Antocianidinas, que tienen unido el grupo -OH en posición 3 pero además poseen un doble enlace entre los carbonos 3 y 4 del anillo C

Siendo tres de esas características importantes para su aplicación:

- a) La presencia en el anillo B de la estructura catecol u O-dihidroxilo
- b) La presencia de un doble enlace en posición 2
- c) La presencia de grupos hidroxilo en posición 3 y 5

Así, la quercitina presenta las tres características, mientras que la catequina presenta la primera y la tercera y la diosmetina sólo presenta la segunda, como se puede observar en la Figura 1.3.9.

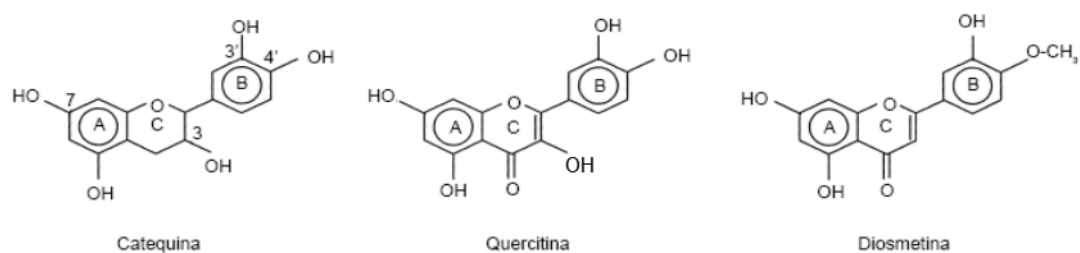


Figura 1.3.9 Características estructurales de los principales tipos de flavonoides

A los flavonoles y las flavonas se les unen azúcares, preferentemente en la posición C3 y con menor frecuencia en la C7 del anillo A, de forma que se encuentran comúnmente como O-glicósidos, siendo la D-glucosa el residuo de azúcar más frecuente. Otros residuos de azúcares son la D-galactosa, la L-ramnosa, la L-arabinosa, la D-xilosa, así como el ácido D-glucurónico. La parte sin azúcares de la molécula flavonoide se llama aglicona. Los glicósidos son más solubles en agua y menos reactivos frente a radicales libres que su aglicona o flavonoide respectivo.

Las propiedades ácido-base muestran que los radicales flavonoides son neutros en un medio ácido (por debajo de pH 3) y con una carga negativa a pH 7. Las repercusiones de la carga negativa son sumamente importantes en la evaluación del potencial antioxidante de los flavonoides, debido a que:

-El radical cargado negativamente no es probable que pase a través de la membrana celular con carga negativa.

-La reacción de los radicales flavonoides con la vitamina E, que es termodinámicamente factible para algunos radicales flavonoides, tiene un obstáculo adicional a causa de la repulsión electrostática entre el anión del radical flavonoide y la membrana fosfolipídica cargada negativamente, donde la vitamina E se incrusta.

-La oxidación de un solo electrón de los flavonoides por cualquier oxidante tendrá una barrera entrópica, porque por lo menos dos protones se intercambian en la reacción. Los protones pueden intercambiarse entre los reactantes o con el disolvente en el estado de transición, en este caso, la interfase del enlace con hidrógeno debe tenerse en cuenta (Neta *et al.*, 1989).

Recientemente también se han descubierto nuevos polifenoles aislados de varias especies de algas pardas de los géneros *Ecklonia* y *Eisenia* (Shin *et al.*, 2006), *Palmaria*, *Laminaria*, *Macrocystis*, *Nereocystis* (Yuan y Walsh, 2006), *Sargassum* (Nakai *et al.*, 2006), *Fucus* (Koivikko *et al.*, 2005), *Cystophora* (Glombitza y Hauperich, 1997), *Carpophyllum* (Glombitza y Li, 1991), cuyas estructuras están constituidas por unidades floroglucinol ligadas por enlaces carbono-carbono y carbono-oxígeno. A este grupo de compuestos se les conoce como florotaninos (Figura 1.3.10) y están caracterizados por el esqueleto dibenzo-1,4-dioxina (Shin *et al.*, 2006). Ejemplos de ellos son el fucofuroectol, obtenido de *Eisenia arborea* (Haslam, 1998), eckol, 8,8'-bieckol, 8,4''-dieckol y florofucofuroeckol A (Figura 1.4.11), aislados de *Ecklonia*

cava (Ahn *et al.*, 2004).

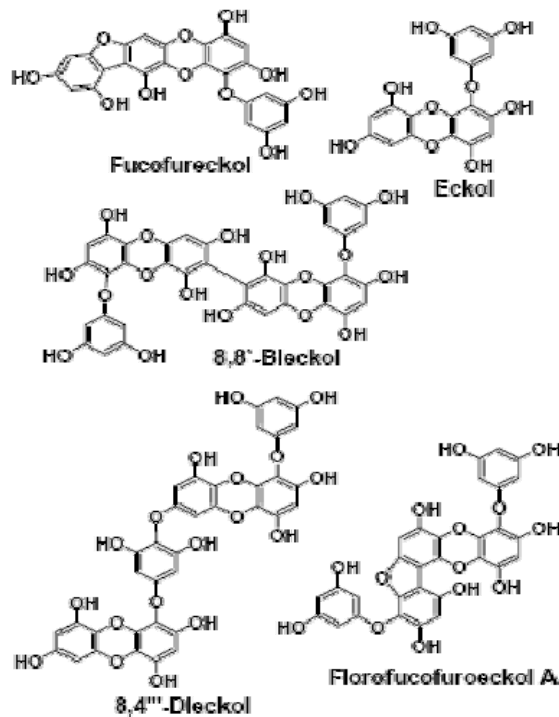


Figura 1.3.10 Ejemplos de estructuras de flrotaninos

1.3.5 Principales Aplicaciones de los taninos

Las principales fuentes de taninos explotadas actualmente a nivel industrial son la madera del quebracho (*Schinopsis balansae*), procedente de Sudamérica, la corteza de mangle (*Rhizophora mangle*) de la isla de Borneo, la corteza de acacia (*Acacia arabica*) procedente de Sudáfrica, el fruto de mirabolano (*Terminalia sp.*) de la India, la vaina de tara (*Caesalpineia spinosa*) de Perú, la madera de castaño (*Castanea sativa*), la corteza del roble (*Querecus pendunculata*) y el tanino de mimosa (*Acacia mollisima*).

Las principales aplicaciones industriales de los taninos se encuentran en la industria textil en el curtido de pieles y en la fabricación de tintes; en la industria transformadora de la madera como adhesivos para la fabricación de tableros de madera, en la industria cosmética, farmacéutica, y alimentaria por sus propiedades antioxidantes; y en la industria enológica como regulador del contenido de taninos presentes en los vinos.

El curtido de las pieles animales puede hacerse empleando agentes curtientes

minerales, vegetales y sintéticos, o bien en casos muy especiales, mediante aceites de pescado o compuestos alifáticos sintéticos. El curtido vegetal utiliza extractos de cortezas, madera, hojas, frutos, agallas y raíces aunque los principales son extractos acuosos de tipos especiales de frutas, madera y corteza, especialmente de tara, quebracho y acacia, cuyos componentes corresponden a los siguientes tipos de taninos: pirocatecol, pirogalol y elágicos.

Ambos tipos de taninos, hidrolizables y condensados, se emplean en la industria del cuero por su gran poder curtiente, permitiendo obtener una amplia variedad de cueros, que se diferencian en su flexibilidad y resistencia. Los taninos proporcionan al cuero las siguientes características:

- a) Lo hacen inmune al ataque bacteriano.
- b) Aumentan la temperatura de encogimiento.
- c) Impiden que las fibras colágenas aglutinen en granos al secar, para que quede un material poroso, suave y flexible.

En la industria textil se utilizan para la fabricación de tintes por su capacidad de reaccionar con las sales férricas que dan lugar a productos negro-azulados.

Los taninos condensados se usan principalmente en la fabricación de adhesivos y resinas, siendo los primeros estudios realizados sobre los adhesivos con taninos lo que se centraron en la sustitución parcial del fenol en las resinas fenólicas tradicionales (Pizzi y Roux 1978; Pizzi y Scharfetter 1978). Dentro de estos trabajos destacan los realizados por Bisanda *et al.*, (2003) que copolimerizan taninos de mimosa con adhesivos urea-formaldehído para la fabricación de tableros de partículas. Todos estos estudios no son únicamente teóricos ya que por ejemplo desde 1995 se utilizan en Chile tableros de partículas fabricados con adhesivos basados en taninos (Sellers y Miller, 2004). Por ejemplo, aquéllos que han sido aislados de especies de Acacia han servido para desarrollar adhesivos en frío y termofraguados, por tratamiento con urea-formaldehído, o con copolímeros fenol-formaldehído, éstos últimos usados en la fabricación de tableros de uso exterior, concretamente el tanino de mimosa extraído de la corteza del árbol de mimosa y el de quebracho se comercializa en Nueva Zelanda, Australia y Suráfrica para la fabricación de adhesivos para la industria de madera (Santana *et al.*, 1995; Conner *et al.*, 1986; Pizzi *et al.*, 1993).

Trabajos realizados por este grupo de investigación (Vázquez *et al.*, 2002) han demostrado que las resinas fenólicas tipo resol modificadas con taninos presentan comportamiento reológico de tipo pseudoplástico, a diferencia de los resoles convencionales (que son newtonianos), lo que aporta una ventaja añadida al empleo de los adhesivos modificados con taninos, ya que se las resinas se aplican con mayor facilidad al estar sometidas a un esfuerzo, disminuyendo su flujo cuando el esfuerzo cesa. Como consecuencia de este carácter reológico el consumo de adhesivo en la preparación de tableros se reduce considerablemente. También se ha demostrado que los taninos aportan a los tableros de madera una elevada resistencia al fuego (Gardziella *et al.*, 1999; Meikleham *et al.*, 1994) y poseen un gran poder antifúngico (Yalinkilic *et al.*, 1999). Todas estas características hacen a los taninos uno de los principales sustitutos potenciales de los derivados del petróleo en el campo de los adhesivos.

Los taninos también encuentran amplia aplicación, debido a sus propiedades antioxidantes y a su capacidad para formar complejos solubles e insolubles con las proteínas. Por ello se emplean en la industria de alimentos, en la farmacéutica, en cervecaría y en enología. En la industria farmacéutica, se emplean para contraatacar el efecto de los alcaloides y el envenenamiento por sales de metales, inactivándose éstos por precipitación. Externamente, los preparados a base de drogas ricas en taninos, como las decocciones, se emplean para detener pequeñas hemorragias locales; en inflamaciones de la cavidad bucal, catarros, bronquitis, quemaduras, hemorroides, etc. Son también útiles contra la diarrea, enfriamiento intestinal, afecciones vesiculares, y como contraveneno en caso de intoxicación por alcaloides vegetales. La aplicación en el campo de la cosmética de los productos antioxidantes, surgió principalmente por el auge de los productos que buscan combatir el efecto del paso del tiempo. En este campo, las cremas antiedad están basadas en reducir el efecto que los radicales libres ejercen sobre el colágeno de la piel, debilitándolo y produciendo las arrugas.

Sus propiedades de precipitación de las proteínas son utilizadas para limpiar o clarear el vino o la cerveza. En enología el tanino se emplea cada vez más por los tecnólogos y elaboradores en la vinificación de los vinos tintos, cobrando una gran relevancia sobre procesos en los que se persigue la estabilización de la materia colorante y la estructuración de los vinos (Álvarez, 2007). También se usan en la preservación y maduración de alimentos, aprovechando sus propiedades antisépticas y antioxidantes.

1.4 REACCIONES DE LOS TANINOS PARA SU EMPLEO EN LA PREPARACIÓN DE ADHESIVOS

Debido a su complejidad por la gran diversidad de estructuras moleculares que engloba el término tanino, es de gran importancia para su aplicación como adhesivos, el estudio de su reactividad con formaldehído, o del proceso de autocondensación. También ha sido estudiada ampliamente por diversos autores la aplicación de tratamientos que mejoren las características de los extractos naturales, de cara a obtener adhesivos más adecuados para su uso industrial, en los que los principales han sido el tratamiento alcalino, la sulfitación y la hidrólisis ácida.

1.4.1 Reactividad y orientación de sustituciones electrófilas de flavonoides

Para estudiar la reactividad de las unidades flavonoides se sometieron a un proceso de bromación selectiva usando unidades de la serie floroglucinol y resorcinol. Así, la (+)-Tetra-O-metil catequina (Figura 1.4.1) se broma preferentemente en la posición 8, sólo cuando esta posición está ocupada se broma en la posición 6. El anillo B es poco reactivo pero con un exceso de bromo se puede conseguir un ligero grado de sustitución en la posición 6'. La secuencia de bromación es, por tanto, $8 > 6 >> 6'$.

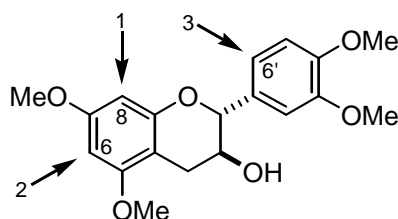


Figura 1.4.1 Secuencia de reactividad para la serie floroglucinol

Para el resorcinol equivalente, (-)-tri-O-metilfisetinidol ($R=H_2$), y para (+)-tri-O-metilfustin ($R=O$), la secuencia de sustitución en el anillo A se modifica a $6 > 8 >> 6'$ (Figura 1.4.2).

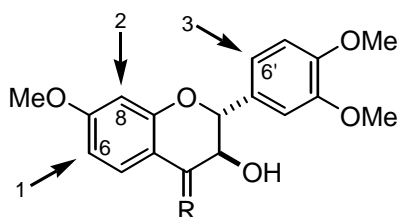
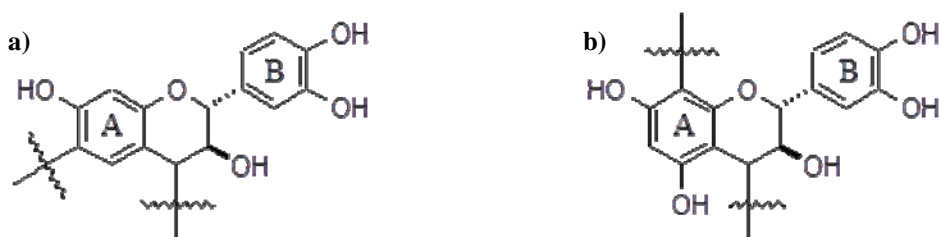


Figura 1.4.2 Secuencia de reactividad para la serie resorcinol

En general, la sustitución preferencial en 8 ó 6 en poliflavonoides tipo floroglucinol y resorcinol debe relacionarse con la accesibilidad de cada posición.

1.4.2 Reacciones de los taninos con formaldehído

Los taninos de corteza y madera de árboles tales como mimosa y pino (Figura 1.4.3), por ser de naturaleza fenólica, sufren las mismas reacciones que los fenoles con formaldehído bajo catálisis ácida o básica.



**Figura 1.4.3 a) Taninos de mimosa (flavonoides 4-6);
b) Taninos de pino (flavonoides 4-8)**

Los centros nucleófilos de los anillos A tienden a ser más reactivos que los encontrados en los anillos B, debido a los sustituyentes hidroxilo vecinos, los cuales causan activación general en el anillo B sin efectos localizados, como ocurre en el anillo A. El formaldehído reacciona con los taninos para producir polimerizaciones a través de enlaces por puentes de metileno en las posiciones reactivas de las moléculas de flavonoides, principalmente en los anillos A. En las moléculas de taninos condensados, los anillos A de las unidades flavonoides mantienen sólo un centro nucleófilo altamente reactivo ya que el otro está comprometido en las enlaces interflavonoides. Los taninos de mimosa con anillos A tipo resorcinol presentan hacia el formaldehído una reactividad comparable, aunque ligeramente inferior, a la del resorcinol (Pizzi y Scharfetter, 1978). Una situación equivalente se presenta para los taninos con anillos tipo floroglucinol respecto al floroglucinol (Scharfetter *et al.*, 1977). Los anillos B, pirogalol o catecol, son comparativamente poco reactivos y sólo pueden ser activados por la formación de aniones a pH relativamente alto (Roux *et al.*, 1975). Por tanto, los anillos B no participan en la reacción excepto a elevados valores de pH ($\text{pH} \geq 10$) donde la reactividad del anillo A hacia el formaldehído es tan alta que los adhesivos taninos-formaldehído preparados tienen una vida inaceptablemente corta.

El tamaño y forma de las moléculas de taninos es tal que éstos llegan a inmovilizarse con un bajo nivel de condensación con formaldehído, con lo que los centros reactivos llegan a estar muy distanciados para la formación de posteriores puentes metileno. El resultado es un entrecruzamiento o “cross-linking” incompleto y, por tanto, debilidad en las estructuras. El problema se acentúa con el aumento del peso molecular de los taninos y es por ello más acusado con los taninos de pino que con los de mimosa o quebracho. Una forma de solucionar el problema es la fortificación y, por tanto, la copolimerización de los taninos con resinas fenólicas y aminoplásticas para obtener agentes de “cross-linking” mayores que puenteen las distancias que son demasiado largas para los puentes metileno del formaldehído.

En cuanto a la dependencia de la reacción con el pH, generalmente se acepta que la reacción de taninos con formaldehído es más lenta en el rango de 4-4,5 para los taninos de mimosa y 3,3-3,9 para el caso de pino. La cantidad de polifenoles que reacciona con formaldehído en este rango de pH es mínima. A pH neutro ocurre una rápida reacción del formaldehído con las unidades monoméricas en las posiciones 6 y 8 acompañada por una reacción mucho más lenta en las posiciones 2' y 6' de los anillos pirogalólico y catecólico.

Si los taninos y el formaldehído son mezclados directamente la reacción es muy rápida por lo que en la práctica se emplea paraformaldehído por ser menos reactivo. Y a la vista de que las uniones metileno puedan ser demasiado cortas para que se establezca un “cross-linking” óptimo, otros aldehídos que poseen también características bifuncionales han sustituido al formaldehído. Entre ellos se encuentran el acetaldehído, isobutiraldehído, furfuraldehído, propionaldehído, etc.

1.4.3 Hidrólisis y autocondensación ácida

Cuando los taninos se calientan en presencia de ácidos minerales fuertes están sujetos a dos reacciones competitivas. Una es de degradación y conduce a la formación de antocianidinas y catequina, mientras que la segunda es de condensación como resultado de la hidrólisis de anillos heterocíclicos (enlaces p-hidroxibencil éter). Los iones p-hidroxibencil carbonio creados condensan al azar interaccionando con centros nucleófilos de otros taninos para dar flobafenos o rojos de taninos que son productos amorfos e insolubles en la mayor parte de los disolventes.

Tampoco pueden excluirse otros tipos de condensación en presencia de oxígeno atmosférico.

En disoluciones alcohólicas tiene lugar preferentemente la hidrólisis y formación de antocianidinas, sin excluirse la autocondensación, mientras que en disolución acuosa predomina la formación de condensados insolubles o flobafenos (Pizzi, 1983).

1.4.4 Sulfitación

Estudios realizados con catequina muestran que el tratamiento con sulfito sódico a 170°C durante 30 minutos abre el anillo flavan con formación de un grupo sulfonato en posición 2 (Figura 1.4.4). Esto explica la formación de taninos sulfonados durante un proceso comercial de extracción de corteza de abeto en Canadá (Hemingway, 1981).

Posteriormente se encontró que es mucho más probable la ruptura del enlace interflavonoide que la del anillo pirano (Foo *et al.*, 1983). Los enlaces 4-6 ó 4-8 se rompen en la posición 4, pero cuando los taninos no tienen un grupo hidroxilo en 5, como ocurre en los extractos de mimosa y de quebracho, los enlaces interflavonoides son más estables, por lo que inicialmente se produce la sustitución en el átomo C-2 (Roux *et al.*, 1975).

Parece razonable indicar que los taninos insolubles en agua pueden convertirse a fracciones de menor peso molecular con la incorporación de grupos sulfonato en las posiciones 2 y/o 4 por tratamiento con sulfito o bisulfito sódico a elevada temperatura. Esta reacción, hace posible la extracción de flobafenos, ácidos fenólicos y taninos de menor peso molecular que serán solubles en agua.

La sulfitación produce, generalmente, taninos de menor viscosidad y aumenta la solubilidad debido a la eliminación del grupo éter heterocíclico que es repelente al agua, la introducción de un grupo sulfónico y otro hidroxilo, ambos hidrofílicos y al descenso de la rigidez del polímero, del impedimento estérico y de la formación del enlace hidrógeno intermolecular obtenido por apertura del anillo heterocíclico.

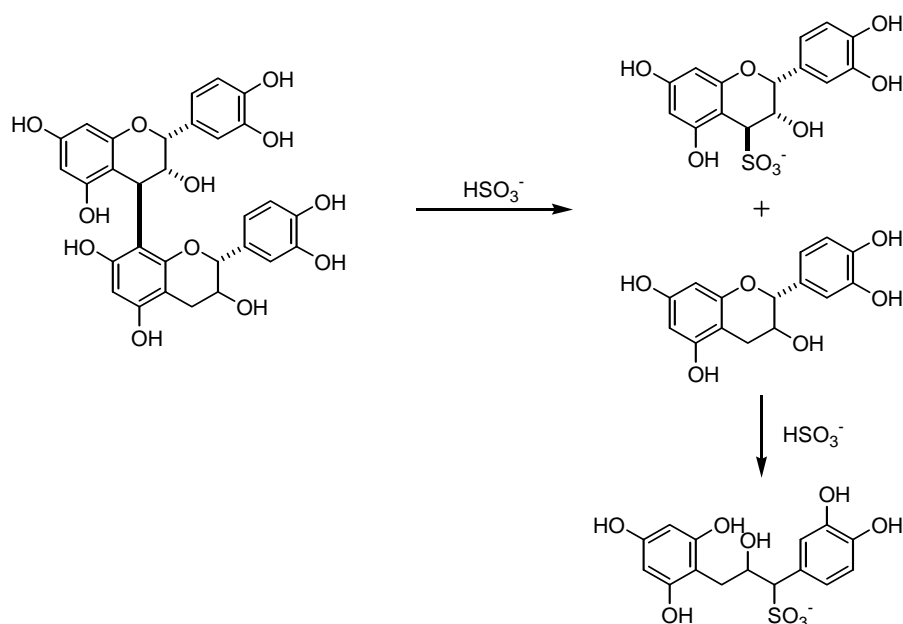


Figura 1.4.4 Reacciones de sulfitación de los taninos condensados

1.4.5 Tratamiento alcalino

Laks y Hemingway, (1987) estudiaron las reacciones de los taninos con álcali usando floroglucinol y fenilmetanotiol como nucleófilo. Se mostró claramente la apertura del anillo pirano, la formación de un centro activo en la posición 2, rotura de enlaces interflavonoides y formación de grupos carbonilo en el anillo A (Figura 1.4.5). Puesto que la formación del ácido catequínico destruye la aromaticidad del anillo A, es importante conocer el efecto de la exposición al álcali sobre el número de posiciones Ar-H disponibles en el floroglucinol para la reacción. Esto es de interés no sólo para las extracciones alcalinas sino también para la formulación de adhesivos a elevados pH.

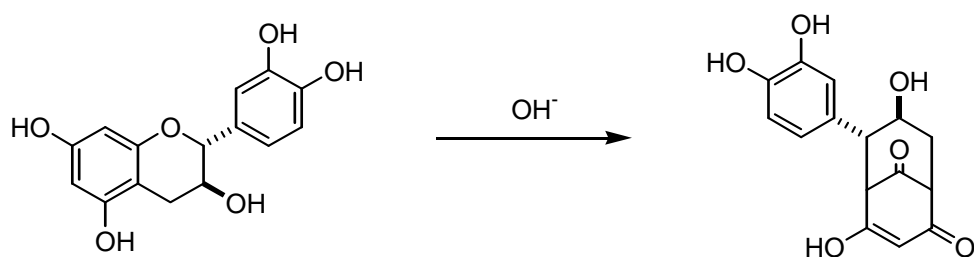


Figura 1.4.5 Reacción de reordenamiento alcalino de la (+)-catequina

En anteriores trabajos realizados por este grupo de investigación (Vázquez *et al.*, 1989) se observó que los polifenoles de la corteza de *Pinus pinaster* se recomponen hacia formas en las que el anillo A pierde su aromaticidad por la presencia de oxígeno en el medio alcalino y, especialmente, a elevadas temperaturas (Figura 1.4.6).

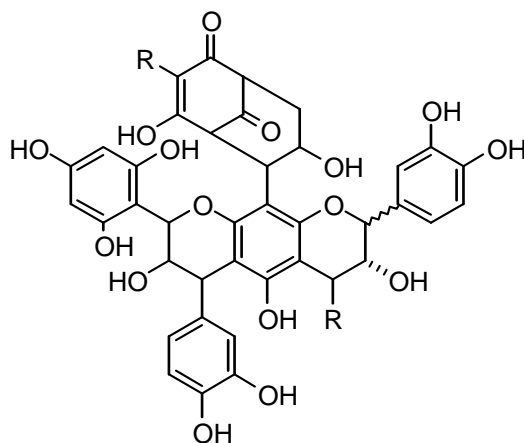


Figura 1.4.6 Estructura general de los ácidos fenólicos ($R=H$ o una cadena del mismo tipo de estructura)

1.5 TENDENCIAS ACTUALES EN EL CAMPO DE LOS ADHESIVOS DE MADERA. ELIMINACIÓN DEL FORMALDEHÍDO EN LAS FORMULACIONES

Actualmente las resinas más utilizadas en la fabricación de tableros de madera (resinas urea-formaldehído (UF), melamina-formaldehído (MF), melamina-urea-formaldehído (MUF), fenol-formaldehído (PF), resorcinol-formaldehído (RF)) son productos obtenidos de materias primas (fenol, urea, formaldehído, etc.) procedentes del gas natural y del petróleo.

Las resinas fenol-formaldehído son un tipo de polímero sintético termoestable con una amplia variedad de aplicaciones. Su mercado más importante se centra en polvos de moldeo, materiales de aislamiento térmico y adhesivos en la fabricación de tableros aglomerados y contrachapados.

Según el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo el fenol se puede absorber rápidamente por inhalación del vapor a través de la piel y por ingestión siendo corrosivo para los ojos, la piel y el tracto respiratorio pudiendo originar edema pulmonar por inhalación del vapor y afectar al sistema nervioso central, al corazón, al hígado y al riñón. Está clasificado en la Unión Europea como mutagénico categoría 3 siendo el valor límite ambiental establecido de 2 ppm.

El formaldehído provoca a bajas concentraciones irritación ocular, del tracto respiratorio y de la piel y también actúa como sensibilizante de la piel. La inhalación de formaldehído a altas concentraciones provoca severa irritación del tracto respiratorio, pudiendo llegar a provocar la muerte. El valor límite ambiental para exposiciones cortas del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (NTP 873) para el formaldehído es de 0,3 ppm (0,37 mg/m³) y ha sido reclasificado recientemente, por la Internacional Agency for Research on Cancer de grupo 2 (probablemente carcinogénico en humanos) a grupo 1 (carcinogénico en humanos)

El peligro inherente de ambas sustancias tanto para la salud de los trabajadores de las plantas transformadoras de los productos de madera, y de los usuarios finales de los productos elaborados a partir de ellas, como para el medio ambiente en general, ha generado que principalmente en el caso del formaldehído, los límites de emisión de formaldehído del tablero elaborado sean cada vez más restrictivos, lo que hace necesario la búsqueda de nuevos bioadhesivos o adhesivos de fuentes renovables, naturales, no derivados del petróleo, los cuales proceden de materiales obtenidos a partir de fuentes naturales, no minerales, que pueden ser utilizados directamente, o tras pequeñas modificaciones, como sustitutos de las resinas sintéticas. Este limitado grupo de materiales lo conforman los taninos, ligninas, carbohidratos, aceites insaturados, madera licuada, y madera colada por auto adhesión.

El uso de los bioadhesivos se basa en tecnologías, métodos y formulaciones que conducen a adhesivos con propiedades similares a los actualmente utilizados.

El interés en el uso de taninos y lignina para adhesivos surge del conocimiento de su estructura, la cual sugiere su uso como substitutos de las resinas fenol- formaldehído (PF). En este caso se continúan utilizando tanto formaldehído, como otros posibles aditivos o endurecedores para favorecer el proceso de curado del adhesivo. Se debe diferenciar entre los bioadhesivos en los que se continúan utilizando pequeñas cantidades de aditivos sintéticos, y en los que se elimina totalmente el uso de materiales de origen sintético.

1.5.1 Adhesivos con taninos

Debido a la falta de estructura macromolecular en su estado natural, al bajo nivel de substitución de fenol que permiten y a su baja nucleofilia los taninos hidrolizables no

interesan para la formulación de adhesivos. Por el contrario, los taninos condensados, que constituyen más del 90% de la producción mundial de taninos comerciales (200.000 t/año) son los que poseen un mayor interés químico y comercial para su uso en la preparación de adhesivos y resinas.

En este campo las tecnologías más innovadoras se basan en la formulación de adhesivos sin adición de formaldehído o en el uso de endurecedores que no lo emitan, es decir, que no sean tóxicos. Así existen dos líneas de investigación principales basadas en:

- I. El uso de endurecedores que no lo emitan, bien porque no existe la presencia del formaldehído o bien porque queda secuestrado dentro del sistema.
- II. La autocondensación de taninos.

I.- Utilización de endurecedores alternativos al formaldehído

a.- Adhesivos con tris(hidroximetil)nitrometano

Dentro de las nitroparafinas metiladas, el tris(hidroximetil) nitrometano, es uno de los más simples y baratos. Utilizado en adhesivos para tableros de partículas, tableros de fibras de densidad media y tableros contrachapados se obtienen productos de uso exterior/marítimo, además de proporcionar un aumento en la vida útil del adhesivo. Su empleo también permite una clara reducción en la emisión de formaldehído en el tablero, llegando a los niveles de emisión propios de la madera.

Además el tris(hidroximetil)nitrometano se puede mezclar en cualquier proporción con los endurecedores tradicionalmente usados en adhesivos de taninos basados en formaldehído, lo cual produce el consiguiente descenso en la emisión del formaldehído sin afectar a las propiedades de resistencia al agua de los tableros. Así, experimentos industriales realizados con tableros de fibra de densidad media (MDF) confirman todas estas propiedades (Trosa, 1999, Trosa y Pizzi, 2001).

b.- Adhesivos con hexametilentetramina (hexamina)

La hexamina es un endurecedor más económico que el anterior, aunque igualmente efectivo y que ha sido utilizado desde hace mucho tiempo (MacLean y Gardner, 1952). Cuando reacciona con especies de reactividad rápida como son los compuestos

polifenólicos no produce una unión formaldehído ya que la velocidad de reacción que tiene lugar mediante compuestos intermedios es mayor que la de la reacción de descomposición de la hexamina en amoniaco y formaldehído, lo que deriva en emisiones de formaldehído realmente bajas (Pizzi y Tekely, 1995, Pichelin *et al.*, 1999).

Estudios realizados mediante RMN-¹³C (Pichelin *et al.*, 1999; Kamoun y Pizzi, 2000 a y Kamoun *et al.*, 2003) han confirmado que la descomposición de la hexamina se produce mediante gran variedad de compuestos intermedios, que derivan en la formación de iminas reactivas y bases iminoaminometileno (Fig. 1.5.1). Estos estudios también han confirmado que en presencia de especies con grupos nucleofílicos muy reactivos como la melamina, el resorcinol y los taninos condensados, la hexamina no se descompone en formaldehído y amoniaco sino que los fragmentos intermedios generados, que son muy reactivos e inestables, reaccionan con el tanino, melamina, etc..., para formar puentes aminometileno. Estos son estables durante 1 a 5 horas hasta temperaturas de 120 °C.

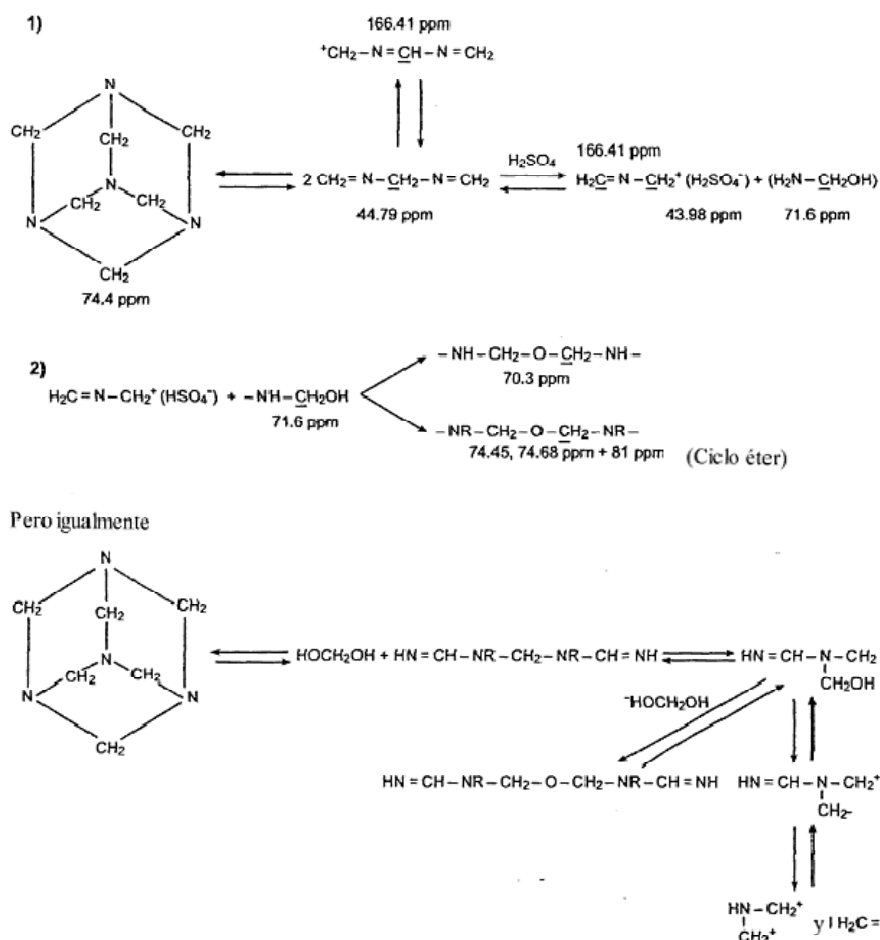


Figura 1.5.1 Representación esquemática de la descomposición de hexamina
(Pichelin *et al.*, 1999)

Este tipo de unión explica las bajas emisiones de formaldehído obtenidas para los tableros formulados con hexamina. En el caso de que no existan estas especies con elevada carga negativa (taninos, melanina, etc.) la hexamina se descompondría en formaldehído rápidamente (Walker, 1964). Basándose en esto, el uso de la hexamina como endurecedor para taninos, supone un gran avance medioambiental debido sobre todo a la baja emisión de formaldehído, y a que los tableros obtenidos pueden satisfacer las especificaciones requeridas para su uso tanto interior como exterior (Pizzi *et al.*, 1995a, 1996 y 1998).

c.- Adhesivos con glioxal

El glioxal es un aldehído no tóxico (NIOSH 2000) y no volátil, aunque menos reactivo que el formaldehído. En cuanto a su empleo en la formulación de bioadhesivos se ha utilizado en la glioxilación de la lignina (Stephanou y Pizzi, 1993; Batubenga *et al.*, 1995; Mansouri N.-E. *et al.*, 2007) y se han realizado estudios que demuestran su aplicabilidad mezclados con taninos comerciales de pino (*Pinus Radiata*) (Ballerini *et al.*, 2005).

II. Autocondensación de los taninos

Las reacciones de autocondensación características de los taninos poliflavonoides, se han utilizado recientemente para preparar adhesivos policondensados buscando la unión en ausencia de aldehídos (Meikleham *et al.*, 1994). Esta reacción está basada en la apertura en condiciones ácidas o alcalinas del enlace O1-C2 de la unidad repetitiva del flavonoide y la posterior condensación de este centro reactivo en C2 con los carbonos libres C6 o C8 de la unidad flavonoide de otra cadena de taninos (Meikleham *et al.*, 1994; Pizzi y Stephanou., 1993a; Pizzi y Meikleham, 1995, Pizzi *et al.*, 1995b, 1995c). Aunque esta reacción puede conducir a un aumento considerable de la viscosidad, el proceso de gelificación no suele ocurrir por lo que, normalmente, se hace necesaria el contacto con una superficie lignocelulósica o la adición de algún catalizador como sílice en disolución acuosa.

La energía de interacción de los taninos con la celulosa confirma el efecto catalítico de la superficie inducido por la celulosa en el proceso de curado de estos adhesivos (Pizzi y Stephanou, 1993b). En el caso de los taninos proantocianidínicos y prodelfinidínicos, como los de pino, la catálisis con celulosa es más que suficiente para

la producción de tableros de uso interior.

En el caso de los taninos menos reactivos como los de mimosa y quebracho, la presencia de sílice disuelta o de silicatos como catalizadores es el mejor sistema para obtener tableros que superen los estándares (Pizzi, 1994).

En general, la reacción de autocondensación de los taninos ha demostrado su utilidad para preparar tableros de uso interior pero no para uso exterior. Por eso, la combinación de la autocondensación de distintos taninos con la adición de aldehídos en pequeñas concentraciones parece el mejor camino para reducir el porcentaje de aldehídos utilizados en el curado, disminuyendo la emisión de formaldehído para la preparación de tableros de uso exterior (Pizzi y Stephanou, 1993b; García y Pizzi, 1998).

1.5.2 Adhesivos con lignina

La lignina se define como un compuesto de estructura amorfo, polifenólico que resulta de la copolimerización de tres monómeros fenilpropánicos como son los alcoholes coniferilo, sinapilico y p-cumaril. Este compuesto es después de la celulosa, el polímero orgánico más abundante en las plantas y se puede obtener como un subproducto de la industria papelera. La heterogeneidad de la lignina depende de las especies de las plantas de la cual proviene, del proceso de deslignificación usado para su separación de la celulosa y de los medios por los cuales es recuperada del licor de cocción.

El interés del uso de la lignina, para la sustitución parcial del fenol en las resinas fenólicas es debido a su gran disponibilidad, su bajo coste y a la presencia de grupos funcionales potencialmente reactivos.

El uso de la lignina como sustituto parcial del fenol en producción de resinas fenólicas tiene diferentes aplicaciones, tales como, la fabricación de tableros aglomerados, de pastas de frenos, o de laminados de madera contrachapada, entre otras (Vázquez *et al.*, 1997). La idea de utilizarla como sustituto parcial del fenol en resinas fenólicas no es nueva, actualmente se desarrollan múltiples investigaciones dirigidas a la optimización de variables de manufactura, tales como relación molar fenol-formaldehído, catalizador-fenol y porcentaje óptimo de sustitución de fenol por lignina (Khan *et al.*, 2004).

Sin embargo, la baja reactividad de la lignina ha hecho que su uso se reduzca a ser un sustituto parcial del fenol en estas resinas sintéticas. De hecho, ningún sistema basado en resinas de lignina puras ha tenido éxito a nivel comercial debido sobre todo a los problemas que provocan como tiempos de prensado muy largos, elevada corrosividad, etc (Pizzi, 2006). Parece que la sustitución total de los adhesivos sintéticos por parte de la lignina viene acompañado de un proceso previo, bien con peróxido de hidrogeno (Pizzi, 1994; Pizzi, 2003; Nimz y Hitze, 1980, Nimz, 1983), mediante la adición de enzimas (Kharazipour *et al.*, 1991 y 1998), isocianatos (PMDI) o bien mediante una etapa de glixilación previa (Mansouri *et al.*, 2007). Esto supone que aún es necesario continuar investigando para optimizar este potencial recurso renovable y poder introducirlo dentro del mundo industrial de los adhesivos para tableros.

1.5.3. Adhesivos con proteínas

La mayoría de los estudios realizados han sido en el campo del aprovechamiento de la proteína de la soja. Las materias primas obtenidas de la soja que resultan adecuadas para la formulación de adhesivos son la harina, el concentrado proteico (CPS) y el aislado proteico (APS). La mayor diferencia entre estos 3 subproductos es el contenido de proteína que es de alrededor de 48, 64 y 92% respectivamente.

Los adhesivos de proteína de soja se han preparado con éxito tanto en ausencia de endurecedores (Ruseckaite y Stefani, 2007), como mezclados con metilen difenil diisocianato (MDI) (Wang y Sun, 2002).

La adición de estos adhesivos de proteína de soja a los tradicionales adhesivos sintéticos, así como su uso después de una hidrólisis parcial y determinadas modificaciones han derivado en resultados aceptables (Zhong *et al.*, 2003; Liu y Li, 2002), a pesar de que aún no se conoce su uso industrial en la actualidad.

1.5.4 Adhesivos con carbohidratos

Los carbohidratos en forma de polisacáridos, gomas, oligómeros y azúcares monoméricos han sido empleados en la formulación de adhesivos desde hace bastantes años. Se pueden usar como adhesivos para tableros de madera de tres formas: (i) como aditivos de las resinas PF y UF existentes (ii) mediante degradación de sus componentes, obteniéndose resinas furánicas, furfural... y (iii) directamente como adhesivos para madera (Pizzi, 2006).

1.5.5. Adhesivos con aceites insaturados

Todos los estudios realizados hasta ahora se han centrado en aceites que contenían por lo menos un doble enlace, es decir aceites insaturados. Estos aceites son predominantemente una mezcla de triglicéridos con una pequeña cantidad de ácidos grasos libres. La reactividad de estas moléculas vendrá condicionada por el número de insaturaciones, lo que aumentará el número de lugares reactivos dentro de las mismas.

Como ejemplo de la aplicación de estos adhesivos está el empleo de aceite de linaza que ha sido utilizado para preparar una resina que se puede usar como adhesivo o como capa protectora superficial (Miller y Shonfeld, 2002; Tomkinson, 2002). Además, la energía de “cross-linking” puede variar mediante la adición de catalizadores específicos, obteniéndose tableros con gran resistencia al agua (Miller y Shonfeld, 2002).

1.5.6 Tableros de madera sin adhesivos

Las técnicas de soldadura como el uso de ultrasonidos, la fricción mecánica y otras que se usan habitualmente en las industrias plásticas y de automoción, han sido recientemente aplicadas también en la industria de la madera en presencia de adhesivos termoplásticos. Estas mismas técnicas se pueden usar también para la unión de madera sin necesidad de usar adhesivos (Gfeller et al., 2003; Leban et al., 2004

Capítulo 2

Objetivos

Actualmente las resinas termoestables sintéticas basadas en formaldehído son las más empleadas en la fabricación de la mayoría de los productos de madera industriales. Sin embargo, consideraciones medioambientales y de salud están reduciendo los niveles de emisión de formaldehído por parte de los tableros de madera, lo cual unido al precio de los productos derivados del petróleo, como el fenol, ha motivado la búsqueda de resinas alternativas basadas en productos naturales y no perjudiciales para la preparación de adhesivos de madera.

Los taninos extraídos de materiales lignocelulósicos han sido empleados en la formulación de adhesivos en combinación con resinas sintéticas basadas en formaldehído o empleando formaldehído como endurecedor, con resultados satisfactorios en la preparación de paneles de madera. Sin embargo, por lo comentado anteriormente, la posible presencia de formaldehído libre en los tableros acabados, limita su atractivo comercial. Por este motivo, en este trabajo, se plantea la formulación de adhesivos basados en taninos obtenidos a partir de residuos lignocelulósicos forestales y/o industriales, totalmente libres de formaldehído, para lo cual se propone el empleo de compuestos endurecedores alternativos tales como el glioxal, la hexametilentetramina y el tris(hidroximetil)- nitrometano.

La cáscara de la castaña (*Castanea sativa*) y la corteza de eucalipto (*Eucalyptus globulus*) son residuos lignocelulósicos generados en cantidades considerables por las industrias alimentaria y forestal gallegas, respectivamente, y el erizo de la castaña es un residuo de carácter forestal que se genera también durante la recogida y explotación de la misma. Su disponibilidad, su carácter renovable y su naturaleza química han sido las razones para plantear su aprovechamiento orientado al desarrollo de productos de alto valor añadido y alternativo a su empleo, en algunos casos, en la producción de energía en las industrias que los generan.

Para la consecución del objetivo fundamental de este trabajo, se han considerado unos objetivos más concretos que se presentan a continuación:

-Se hará una revisión bibliográfica sobre la aplicación de taninos extraídos a partir de este tipo de residuos en la formulación de adhesivos totalmente libres de formaldehído y su aplicación en tableros de madera, especialmente en la búsqueda de información referente al empleo de endurecedores distintos al formaldehído y a las técnicas utilizadas para el análisis y la caracterización de los extractos y adhesivos que no se utilizaron con anterioridad en el grupo de investigación.

-Se estudiarán las condiciones de extracción de los taninos presentes en la cáscara de castaña y la corteza de eucalipto, analizando el tipo de agente de extracción y las condiciones de operación (relación solido/liquido, concentración de agente extractor, temperatura y tiempo de extracción) sobre el rendimiento de extracción y las propiedades de los extractos en cuanto al número de Stiasny, su contenido en fenoles y de proantocianidinas, distribución de pesos moleculares y comportamiento reológico de sus disoluciones acuosas. Se realizará también el análisis estructural de los extractos obtenidos mediante la aplicación de espectroscopía FTIR, espectrometría MALDI-TOF, espectroscopia RMN-¹³C y espectrometría de masas HPLC-ESI-TOF, con el fin de identificar las unidades estructurales presentes en los mismos y de comparar los extractos obtenidos bajo diferentes condiciones.

-En base a los resultados obtenidos en el estudio de las condiciones de extracción se seleccionarán aquellas que conduzcan a un mayor rendimiento de extracción junto con propiedades adecuadas de los extractos para su empleo como adhesivos. Con estos extractos se formularán adhesivos estudiando diferentes tipos de endurecedores (paraformaldehído, hexametilentetramina, glioxal y tris(hidroximetil)-nitrometano) y condiciones de preparación (pH de la disolución de extracto y tipo y concentración de endurecedor.) con el fin de reducir o eliminar el formaldehído de la formulación y obtener adhesivos con propiedades (tiempos de gel, tiempo de vida útil, velocidad de curado químico y mecánico) que sean aceptables para la preparación de tableros de madera. Con el fin de estudiar la influencia de las condiciones de extracción, del tipo de endurecedor y del pH en el curado químico y mecánico y las características estructurales de los adhesivos preparados, éstos se analizarán mediante diferentes técnicas (DSC, DMA, TMA, FTIR y RMN-¹³C).

-Con los adhesivos formulados con los extractos seleccionados se prepararán tableros de partículas que se compararán en función de su resistencia mecánica y su resistencia al agua. En estos tableros se analizará la cantidad de formaldehído emitida mediante el método Bocal, con el fin de determinar la disminución de la emisión de formaldehído debida al uso de endurecedores alternativos al paraformaldehído.

-En una segunda etapa, se prepararán tableros de partículas con adhesivos formulados combinando extractos de diferente origen: cáscara de castaña y corteza de eucalipto o erizo de castaña, que permitirá comprobar el efecto de la mezcla de distintos tipos de taninos en la reacción de curado, y con adhesivos formulados con extractos de cáscara de

castaña, utilizando cáscara obtenida mediante el pelado manual de castañas en lugar del residuo industrial, analizando las posibles variaciones de sus propiedades derivadas del proceso de pelado industrial. A estos tableros también se les analizará su resistencia mecánica y su resistencia al agua como a los anteriores.

Capítulo 3

Materiales y Métodos

3.1 PREPARACIÓN DE LA CORTEZA DE EUCALIPTO DE LA CÁSCARA Y DEL ERIZO DE CASTAÑA

La corteza de eucalipto (*Eucalyptus globulus*) utilizada en este trabajo ha sido suministrada por el Grupo Empresarial ENCE (Pontevedra), la cáscara de castaña (*Castanea sativa*) procede de la empresa Marrón Glacé S.L. (Ourense), y el erizo de castaña procede de una plantación de castaños (*Castanea Sativa*) de ecotipo local en la zona de Vila de Cruces (Galicia). ENCE utiliza mayoritariamente madera de eucalipto para la producción de pasta de papel, lo que requiere la separación previa de la corteza, que se está tratando como un residuo industrial cuyo único aprovechamiento en este momento es su uso como combustible. La cáscara de castaña (mezcla de la cáscara externa y la piel interna) es también un residuo que se produce en el procesado industrial de la castaña para la producción de marrón glasé, puré de castaña, etc. y que también se está destinando únicamente para la producción de energía en la propia planta. En este caso, además del residuo industrial, se ha utilizado en la etapa final del trabajo cáscara de castaña pelada manualmente tras ser secada a estufa a 60°C durante 2 horas.

No se han tenido en cuenta en el estudio realizado factores que pueden tener influencia en la composición de ambos materiales como son: localización geográfica del árbol, edad, época de recolección o de corte, etc.

Tanto la corteza como la cáscara como el erizo se secaron al aire hasta alcanzar la humedad de equilibrio (11-12% sobre base húmeda (b.h.) para la corteza de eucalipto y el erizo de castaña y 19-20% b.h. para la cáscara de castaña), posteriormente se molieron en un molino de martillos y se tamizaron mediante una tamizadora electromagnética digital Filtra (FTL-0200), seleccionándose la fracción retenida entre los tamices de luz de malla de 0,1 y 2 mm. El material resultante se almacenó en bolsas de polietileno para preservarlo de la luz.

El contenido en humedad de los materiales se determinó en una balanza de humedades Moisture Analyzer MA30 de Sartorius, basada en el método termogravimétrico; las muestras se sometieron a un proceso de secado a 105°C durante 99 minutos. Todas las medidas de la humedad se hicieron por triplicado y se calculó el valor medio.

3.2 EXPERIMENTOS DE EXTRACCIÓN

Los experimentos de extracción se llevaron a cabo en un reactor de vidrio Pyrex de 4 L, con agitación mecánica y control de temperatura. La cáscara, el erizo de castaña o la corteza de eucalipto se mezclaron a temperatura ambiente con la cantidad de agua correspondiente a una relación sólido/líquido de 1/10 (peso/peso (p/p)) para la cáscara de castaña y de 1/15 (p/p) para la corteza de eucalipto. La suspensión resultante se calentó hasta alcanzar la temperatura seleccionada (70 ó 90°C en los experimentos preliminares (sección 3.2.1), y 90, 95 ó 100°C en los correspondientes al diseño de experimentos (sección 3.2.2)) momento en el cual se añadió el álcali cuando fue necesario (NaOH, Na₂SO₃ y Na₂CO₃ o mezclas de ellos en los experimentos preliminares (sección 3.2.1) y NaOH, Na₂SO₃ y mezclas de ambos en los correspondientes al diseño de experimentos (sección 3.2.2)) y se empezó a contabilizar el tiempo de extracción. Tras una hora, la suspensión final se filtró a vacío en un embudo Büchner y el sólido se lavó con agua hasta que las aguas de lavado fueron de color claro. El extracto, junto con las primeras aguas de lavado, se concentraron mediante secado por pulverización (“spray-drying”) en un secadero Mini Spray Dryer B-191 de Büchi, tras lo cual se determinó la humedad del producto extraído que se almacenó hasta su utilización. El residuo sólido se secó a temperatura ambiente y el rendimiento de extracción se determinó de acuerdo con la ec. 3.2.1 como el porcentaje de peso perdido por el sólido respecto al peso del material inicial en base seca (b.s.).

$$\text{Rendimiento extraccion (\%)} = \frac{\text{Peso material inicial (g,b.s.)} - \text{Peso residuo (g,b.s.)}}{\text{Peso material inicial (g,b.s.)}} \times 100 \quad (3.2.1)$$

3.2.1 Estudio preliminar de las condiciones de extracción

Se planificó una primera serie de experimentos de extracción para analizar la influencia de la temperatura (70 o 90°C), del agente extractor (agua o disoluciones alcalinas de hidróxido sódico, sulfito sódico, mezclas de ambos o mezclas de sulfito sódico y carbonato sódico) y de la concentración de álcali sobre el rendimiento de extracción y sobre ciertas propiedades de los extractos que permiten evaluar su calidad para ser aplicados en la formulación de adhesivos: número de Stiasny y contenido en fenoles totales (evaluados mediante el método de Folin-Ciocalteu). Las condiciones experimentales ensayadas se recogen en la Tabla 3.2.1

Los resultados obtenidos han sido la base para seleccionar las variables e intervalos de operación de las mismas a analizar en una segunda serie de experimentos planificada de acuerdo con un diseño de experimental (sección 3.2.2).

Tabla 3.2.1 Condiciones de extracción de los experimentos preliminares

Agente extractor	T(°C)
Agua	70
Agua	90
2,5% NaOH	70
2,5% NaOH	90
10% NaOH	70
2,5% Na ₂ SO ₃	70
2,5% Na ₂ SO ₃	90
10% Na ₂ SO ₃	70
2,5% NaOH 2,5% Na ₂ SO ₃	70
2,5% NaOH 2,5% Na ₂ SO ₃	90
5% NaOH 5% Na ₂ SO ₃	70
2,5% Na ₂ CO ₃ 2,5% Na ₂ SO ₃	70
5% Na ₂ CO ₃ 5% Na ₂ SO ₃	70

3.2.2 Análisis de la influencia de las condiciones de extracción mediante un diseño de experimentos

La segunda serie de experimentos de extracción se planificó de acuerdo con un diseño factorial completo 2^3 con tres experimentos en el punto central (ver Tabla 3.2.2). El objetivo fue analizar la influencia de la temperatura (x_1 , 90-95-100°C), la concentración de Na₂SO₃ (x_2 , 1,5-3-4,5%, basado en material seco) y la concentración de NaOH (x_3 , 0-1,5-3%, basado en material seco) sobre diversas variables dependientes de interés en el proceso.

Las variables dependientes (Y_j) seleccionadas incluyeron además del rendimiento de extracción diversas variables relacionadas con la composición y propiedades de los extractos, que reflejan su potencial para su aplicación en la preparación de adhesivos:

- ❖ Rendimiento de extracción (Y_1 , % sobre material seco)
- ❖ Número de Stiasny de los extractos (Y_2)
- ❖ Contenido en fenoles totales de los extractos (Y_3 , g equivalentes de ácido gálico (EAG)/100 g extracto b.s.)
- ❖ Contenido en proantocianidinas de los extractos (Y_4 , g/100 g extracto b.s.)

- ❖ Pesos moleculares medios de los extractos: en número, M_n (Y_5 , Da), y en peso, M_w (Y_6 , Da)
- ❖ Parámetros de la ley de la potencia: índice de comportamiento de flujo, n (Y_7) e índice de consistencia, k (Y_8 , Pa*sⁿ)

Los resultados experimentales se analizaron por regresión lineal empleando el método “hacia atrás” mediante el software SPSS 15.0 para ajustarlos a polinomios de la forma:

$$Y_j = a_{0j} + a_{1j}x_1^* + a_{2j}x_2^* + a_{3j}x_3^* + a_{12j}x_1^*x_2^* + a_{13j}x_1^*x_3^* + a_{23j}x_2^*x_3^* + a_{123j}x_1^*x_2^*x_3^* \quad (3.2.2)$$

donde x_1^* , x_2^* y x_3^* son las variables independientes codificadas mediante la ecuación 3.2.3 con valores entre -1 (límite inferior) y +1 (límite superior), siendo 0 el punto central del intervalo:

$$x_i^* = \frac{x_i - x_{pc}}{\Delta x_i} \quad x_i = 1, 2, 3 \quad (3.2.3)$$

donde x_i es el valor real de la variable independiente, x_{pc} es el valor de la variable independiente en el punto central y Δx_i es el intervalo de variación de la variable independiente.

Tabla 3.2.2 Diseño factorial 2³

Experimento	Variables independientes		
	x_1^*	x_2^*	x_3^*
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9.1	0	0	0
9.2	0	0	0
9.3	0	0	0

x_1 , Temperatura; x_2 , concentración de Na₂SO₃;
 x_3 concentración de NaOH

El análisis estadístico de los modelos se llevó a cabo mediante un análisis de varianza (ANOVA), que incluye el test F de Fisher, que establece la significación global del modelo, la significación asociada (se ha fijado un nivel de significación del 90%) y los coeficientes de correlación R^2 y R^2 ajustado. Además, también se han comparado los valores experimentales y calculados (de acuerdo con el modelo seleccionado) de cada variable dependiente Y_j . La

significación de los coeficientes se estableció de acuerdo con el test t de Student fijando un nivel de confianza del 90%.

3.2.3 Obtención de los extractos empleados en la formulación de adhesivos

En las condiciones de extracción seleccionadas como óptimas en el diseño experimental realizado (1,5% Na₂SO₃, 0,75% NaOH y temperatura de 90°C) se obtuvieron los extractos de cáscara de castaña, que denominaremos EXCC1, con los que se realizó el estudio de la formulación de adhesivos (Apartado 3.5) y la preparación de tableros de partículas (Apartado 3.6). En paralelo, también se utilizó en el estudio anterior un segundo extracto, que denominaremos EXCC2, correspondiente al experimento 8 del diseño experimental (4,5% Na₂SO₃, 3% NaOH y temperatura de 100°C), con el fin de analizar la influencia de una elevada concentración de álcali en las propiedades adhesivo resultante. Finalmente, también se preparó un tercer extracto de cáscara de castaña reduciendo la concentración de sulfito sódico con respecto a la empleada en EXCC1 con el fin de conseguir aumentar la resistencia al agua del adhesivo. Este extracto, que denominaremos EXCC3 no se preparó a partir del residuo industrial de cáscara de castaña sino de la cáscara obtenida por pelado manual de castañas en el laboratorio.

También se prepararon extractos de corteza de eucalipto y erizo de castaña en condiciones de extracción análogas a las empleadas para el extracto EXCC1, que denominaremos EXCE y EXEC, respectivamente. Estos extractos se emplearon en adhesivos combinados con los extractos de cáscara de castaña EXCC1.

3.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS EXTRACTOS

Los extractos de corteza de eucalipto y de cáscara de castaña se han caracterizado estructuralmente empleando diferentes técnicas: espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-VIS), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectrometría de masas de desorción láser asistida por matriz con analizador de tiempo de vuelo (MALDI-TOF), espectrometría de masas con ionización por electrospray y analizador de tiempo de vuelo acoplada con cromatografía líquida de alta resolución en fase reversa (RP-HPLC-ESI-TOF), espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ¹³C (RMN-C¹³) y cromatografía de permeación de gel (GPC).

La aplicación de la técnicas señaladas ha permitido realizar un estudio comparativo de los extractos acuosos de los dos materiales empleados, corteza de eucalipto y cáscara de

castaña, así como analizar la influencia de las condiciones de extracción (agente extractor y su concentración o temperatura) sobre las características de los extractos obtenidos.

3.3.1 Análisis por espectroscopía UV-VIS

Los espectros UV-VIS de los extractos fueron realizados utilizando un espectrofotómetro Milton Roy Spectronic 1201. Los extractos se redisolviéron en agua destilada, que se utilizó además como blanco.

3.3.2 Análisis por espectroscopía FTIR

Los espectros FTIR de los extractos se determinaron en un espectrómetro Bruker IFS-66v con una resolución de 4 cm^{-1} y se acumularon 32 escaneos antes de realizar la transformada de Fourier. Las muestras se prepararon usando la técnica de la pastilla de KBr con una concentración de muestra del 2,5 % (mg extracto/100 mg pastilla). Los análisis se realizaron por triplicado.

3.3.3 Análisis por espectrometría MALDI-TOF

En la ionización MALDI (“Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization”) los analitos cocrystalizados con una matriz apropiada son convertidos en iones mediante la acción de un láser. Esta fuente de ionización suele asociarse a un analizador de tiempo de vuelo TOF, (“Time-Of-Flight”) en el que los iones se separan en función de su relación masa-carga tras ser acelerados en un campo eléctrico.

Los espectros MALDI-TOF de los extractos se realizaron con un equipo AUTOFLEX (Bruker), utilizando como fuente de irradiación un láser de pulsos de nitrógeno con una longitud de onda de 337 nm. Cada pulso del láser corresponde a 3 ns. Las medidas se realizaron usando las siguientes condiciones: polaridad positiva, ruta de vuelo lineal, masa alta (voltaje de aceleración 20 kV), 100-150 pulsos por espectro. Se utilizó la técnica de extracción con retraso, aplicando tiempos de retraso de 200-800 ns.

Para el análisis de los extractos de cáscara de castaña y corteza de eucalipto se siguió el método propuesto por Pasch *et al.* (2001). Las muestras se disolvieron en acetona (4 mg/mL) y posteriormente se mezclaron con la misma cantidad de una disolución de la matriz que, en este caso, fue DHB (ácido 2,5-dihidroxibenzoico o ácido gentísico) en acetona (10 mg/mL). Para facilitar la formación del ión se añadió NaCl a la matriz. Se tomaron 0,5-1 μL de la

disolución resultante que se colocaron sobre la tarjeta portamuestras. Después de la evaporación del disolvente, la tarjeta se introdujo en el espectrómetro. Para facilitar la formación del ión se añadió NaCl a la matriz.

3.3.4 Análisis por RP-HPLC-ESI-TOF

Los extractos acuosos de cáscara de castaña y de corteza de eucalipto se analizaron por RP-HPLC-ESI-TOF usando un Espectrómetro ESI-TOF Microtof de Bruker acoplado a un HPLC 1100 de Agilent Technologies.

Los compuestos fenólicos presentes en las muestras se separaron usando una columna Zorbax Eclipse XDB-C18, 5 μ m, 4,6 x 150 mm de Agilent Technologies con precolumna, y un gradiente binario de 2% de ácido acético para la fase móvil A y de 0,5% de ácido acético en agua/acetonitrilo (1:1 volumen/volumen (v/v)) para la fase móvil B a un caudal de entrada de 0,5 mL/min. El gradiente lineal de fase móvil fue de 10 al 55% B entre 0 y 50 minutos de 55 a 100% B entre 50 y 60 minutos y del 100 al 10% B entre 60 y 65 minutos.

El análisis de espectrometría de masas se realizó en modo negativo bajo las siguientes condiciones: analizador: TOF (Tiempo de vuelo), fuente de ionización: ESI (Electrospray), voltaje capilar: +4,5 kV, presión del gas nebulizador: 32 psi, flujo de gas seco: 12 L/min, volumen de inyección: 10 μ L.

Para elucidar la composición estructural de los taninos presentes en los extractos acuosos de la cáscara de castaña y en la corteza de eucalipto se realizó el análisis RP-HPLC-ESI-TOF de los siguientes patrones en las mismas condiciones usadas con los extractos: (+)-catequina hidrato, galocatequina, (-)-epicatequina, procianidina B₂, quercetina-3- β -D glucósido, quercetina-3-o-rhamnósido, ácido elágico, (-)-ácido gálico, isorhamnetina, kaempferol y ácido tánico.

Las muestras y los patrones se disolvieron en agua para uso cromatográfico en concentraciones iniciales de 100-200 ppm.

3.3.5 Análisis por RMN-¹³C

Los espectros RMN-¹³C en estado sólido ¹D CP-TOSS (Cross Polarization Total Suppression of Spinning Sidebands) de los extractos acuosos de cáscara de castaña y de corteza de eucalipto se obtuvieron a temperatura ambiente con un espectrómetro Varian Inova de 17.61 T. La velocidad de rotación MAS fue de 9 kHz y se usó una rampa lineal para la

polarización cruzada con un tiempo de contacto de 5 ms y un desacoplamiento heteronuclear TPPM usado con una fuerza de campo de 74 kHz. El número de barridos fue de 5000 y el tiempo de relajación entre barrido (d1) fue de 2,5 s. Los espectros se realizaron a una disolución acuosa de tanino al 40% tras su secado a estufa a 105°C durante 24 h y molienda en un molino de bolas.

3.3.6 Análisis de la distribución de pesos moleculares por GPC

Los extractos se acetilaron previo a su análisis por GPC de acuerdo con el método propuesto por Williams *et al.*, (1983): 25 mg de extractos (b.s.) se acetilaron con 5 mL de una mezcla de piridina-anhídrido acético 1:1 (v/v) manteniéndose la mezcla con agitación durante 12 h a temperatura ambiente. La disolución se vertió sobre 50 mL de agua destilada y el precipitado obtenido se recuperó mediante filtración a vacío sobre un filtro de nylon de 20 µm de tamaño de poro. Por último, los extractos acetilados se redisolviéron en tetrahidrofurano (THF) (2-5 mg/mL) y se analizaron por GPC en un cromatógrafo 1100 de Agilent Technologies con detector DAD. Se utilizó una columna HP-PL gel 5µm Mixed-D y una precolumna de PL gel 5µm, ambas de Agilent Technologies. Como eluyente se usó THF y las condiciones en las que se realizaron los análisis fueron: caudal, 1 mL/min; temperatura de la columna, 30°C; volumen de inyección, 20 µL. Las medidas se hicieron a una longitud de onda de 270 nm con un ancho de banda de 15 nm. Se realizó un calibrado universal usando patrones de poliestireno con pesos moleculares comprendidos entre 162-696.500, 580-1.950.000 y 1.270-5.000.000 g/mol. Los análisis se realizaron por triplicado y los resultados fueron promediados.

3.4 ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES DE LOS EXTRACTOS

3.4.1 Determinación del contenido en fenoles totales

El contenido en fenoles totales se determinó mediante el método de Folin-Ciocalteu (Singleton y Rossi, 1965): 2,5 mL de reactivo de Folin-Ciocalteu diluido previamente con agua (1:10 v/v) y 2 mL de disolución acuosa de carbonato sódico (75 g/L) se añadieron a 0,5 mL de una disolución acuosa de extracto. La mezcla se mantuvo 5 minutos a 50°C en un bloque térmico (Selecta) y tras enfriarse a temperatura ambiente en un baño de agua, se midió su absorbancia a 760 nm en un espectrofotómetro Milton Roy Spectronic 1201. El contenido en fenoles totales se determinó a partir de la curva de calibrado obtenida empleando como

estándar ácido gálico (2-40 $\mu\text{g/mL}$) (Figura 3.4.1) y los resultados se expresaron como g equivalentes de ácido gálico (EAG)/100 g extracto (b.s.). Los análisis se realizaron por triplicado y se calculó el valor medio.

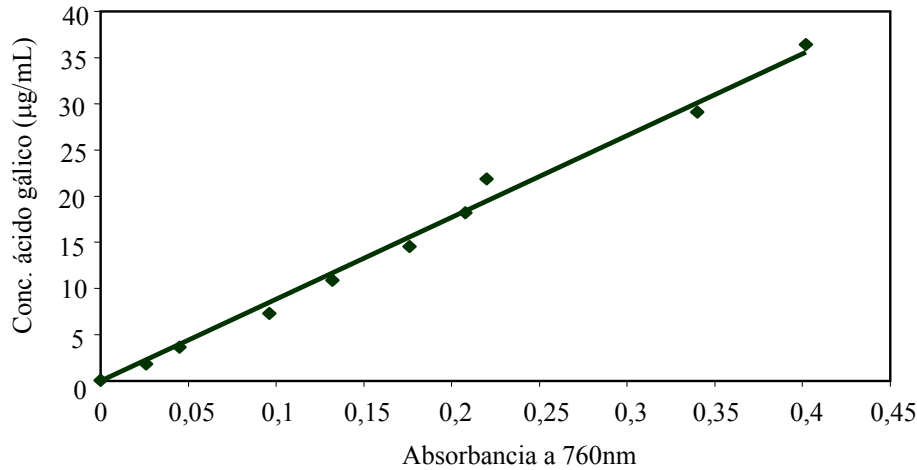


Figura 3.4.1 Recta de calibrado para la determinación del contenido en fenoles totales

3.4.2 Determinación del número de Stiasny

El número de Stiasny es una medida de la cantidad de material capaz de copolimerizar con formaldehído en medio ácido y por tanto es un parámetro de interés a la hora de evaluar la capacidad de los extractos para su empleo en la formulación de adhesivos.

La determinación del número de Stiasny se realizó de acuerdo con el método propuesto por Yazaki y Hillis (1980): se tomaron 0,25 g de extracto y se disolvieron en agua hasta un volumen final de 25 mL. A continuación se añadieron 2,5 mL de HCl 10 M y 5 mL de disolución de formaldehído al 37% y la mezcla se mantuvo a reflujo durante 30 minutos, después de los cuales el precipitado obtenido se separó por filtración a vacío sobre una placa filtrante (Nº3), previamente a peso constante y pesada. El precipitado se lavó con agua destilada, hasta eliminación completa del formaldehído y se secó a estufa a 105°C hasta peso constante. El número de Stiasny se calculó como el porcentaje de precipitado obtenido a partir del extracto inicial:

$$\text{Numero de Stiasny}(\%) = \frac{\text{Peso del precipitado (g)}}{\text{Peso del extracto inicial b.s. (g)}} \times 100 \quad (3.4.1)$$

3.4.3 Determinación del contenido en proantocianidinas

La determinación del contenido en proantocianidinas permite conocer el carácter hidrolizable o condensado de los taninos objeto de estudio.

Se usó el método de la vainillina (Swain y Hillis, 1959) que consiste en mezclar 1 mL de disolución acuosa de extracto (50 mg extracto b.s./25 mL agua) con 2 mL de una disolución recién preparada de vainillina (1 g/100 mL de H₂SO₄ al 70% (v/v)). La mezcla se mantiene a 20 °C durante 15 minutos para luego medir su absorbancia a 500 nm. El contenido en proantocianidinas se determinó a partir de la recta de calibrado obtenida usando como estándar catequina en disolución acuosa (2-40 µg/mL) (Figura 3.4.2). Los resultados se expresaron en g equivalentes de catequina (EC)/100 g extracto b.s. Los análisis se realizaron por triplicado y se calculó el valor medio.

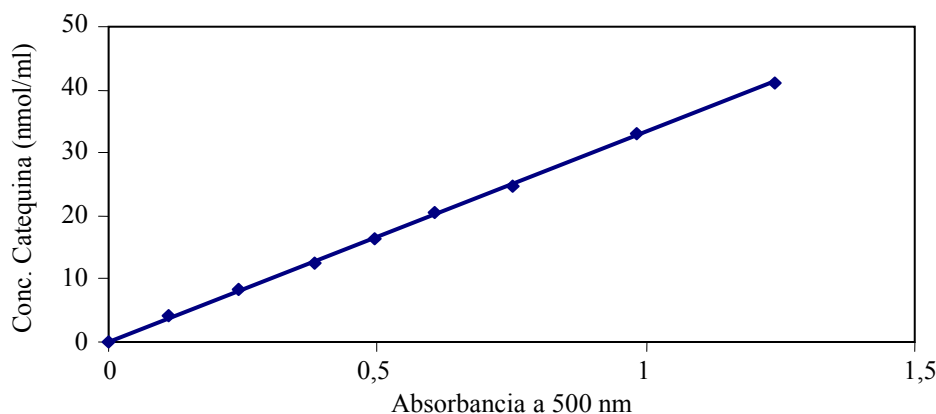


Figura 3.4.2 Recta de calibrado para la determinación del contenido en proantocianidinas

3.5 FORMULACIÓN DE ADHESIVOS BASADOS EN TANINOS

3.5.1 Estudio reológico de disoluciones acuosas de extractos

Se estudió el comportamiento reológico a 25°C de disoluciones acuosas al 40% (en peso) de los extractos de cáscara de castaña seleccionados para la preparación de adhesivos (extractos EXCC1 y EXCC2) empleando un viscosímetro Brookfield DV-II+ con el adaptador para pequeñas cantidades de muestra. Para el extracto EXCC1, se analizó la influencia del pH (en el intervalo 5,8-9,3) de la disolución de extractos sobre su comportamiento reológico, para lo que el pH de la disolución se modificó desde su pH nat

empleando disoluciones acuosas de NaOH. En cada caso se determinaron los parámetros de la ley de la potencia que definen el comportamiento reológico: el índice de comportamiento de flujo (n) y el índice de consistencia (k).

3.5.2 Análisis del tiempo de gel de disoluciones acuosas de extractos en función del tipo y concentración de endurecedor y del pH

Los adhesivos de taninos formulados en este trabajo están basados en la reacción a temperatura ambiente de los taninos con diferentes compuestos endurecedores, a concentración y pH variables.

El tiempo de gel de un adhesivo representa el tiempo necesario para conseguir su gelificación bajo unas condiciones de reacción especificadas. La gelificación se define como el punto en el cual el adhesivo deja de ser un líquido viscoso para convertirse en un sólido blando, elástico y gomoso (Pizzi y Stephanou, 1993a).

Para estudiar la influencia del tipo y concentración de endurecedor y del pH sobre el tiempo de gel del adhesivo resultante se partió de una disolución acuosa de extractos de cáscara de castaña EXCC1 al 20% (en peso). 5 mL de dicha disolución se introdujeron en un tubo de ensayo, que se calentó mediante un baño de agua a ebullición durante 4 minutos, momento en el cual se añadió la cantidad correspondiente del endurecedor seleccionado que se mezcló bien con la disolución y se empezó a contabilizar el tiempo. Un resorte de alambre se movió manualmente y de forma continua hacia arriba y hacia abajo hasta que se produjo la gelificación de la mezcla. Los análisis se realizaron por triplicado, tomándose el valor medio de los análisis.

Se estudió el efecto de los siguientes factores sobre el tiempo de gel:

- Tipo de endurecedor: paraformaldehído (PAR), glioxal (GLI), tris(hidroximetil) nitrometano (TRIS) y hexametilentetramina (HEX).
- Cantidad de endurecedor añadido: 7,5-20% (sobre extracto b.s.) para PAR, GLI y TRIS y 7,5-24% (sobre extracto b.s.) para HEX.
- pH de la disolución de taninos: pH natural-10,5

3.5.3 Análisis de la estabilidad de las disoluciones acuosas de extracto en función del tipo y concentración de endurecedor y del pH

La vida útil del adhesivo depende de su composición química y de su reactividad y, como ya se ha mencionado, condiciona fuertemente su aplicabilidad industrial. Por ello, se planteó el estudio de cómo afecta el tipo endurecedor y su concentración así como el pH del sistema a la vida útil del adhesivo resultante. Para ello, se analizó la variación del comportamiento reológico del adhesivo con el tiempo desde el momento de su preparación. Se prepararon 10 mL de una disolución acuosa al 40% (en peso) de extracto de cáscara de castaña (EXCC1 y EXCC2), se ajustó el pH al valor fijado empleando una disolución acuosa de NaOH, se añadió el endurecedor seleccionado en la concentración establecida y se estudió la variación del comportamiento reológico del adhesivo resultante con el tiempo. Las medidas se efectuaron a 25°C en un viscosímetro Brookfield DV-II+ empleando el adaptador para pequeñas cantidades de muestra y a los siguientes tiempos: 0 minutos (adhesivo recién preparado) y 10, 30, 60, 120 y 300 minutos desde la preparación. En todos los casos se utilizó un tiempo de 8 minutos para preparar la disolución acuosa de extracto y ajustar su pH y de 4 minutos para la mezcla del endurecedor con la disolución acuosa del extracto. Para el extracto EXCC1 el pH se varió entre 5,8 (pH natural) y 9,3 para concentraciones de endurecedor de 5 y 10% (sobre extracto b.s.) para PAR y HEX y del 10% para GLI y TRIS. Para el extracto EXCC2 los ensayos se hicieron a pH=6 (pH natural) para concentraciones de endurecedor del 10% (sobre extracto b.s.).

3.5.4 Preparación de los adhesivos basados en taninos para tableros de partículas

Los adhesivos se prepararon disolviendo en agua la cantidad necesaria de extracto para obtener una concentración del 40% (en peso), con la ayuda de un agitador magnético, durante 10-20 minutos dependiendo del extracto empleado. Posteriormente, se añadió la cantidad correspondiente de endurecedor a emplear, y se mezcló continuando con la agitación mecánica durante otros 10 minutos.

En los adhesivos preparados a partir de distintos tipos de extractos, la operación de mezclado se realizó en estado de polvo, previamente al proceso de disolución en agua. Las condiciones ensayadas fueron las siguientes:

- Con los extractos de cáscara de castaña EXCC1 y EXCC2, se ensayaron las mezclas

con 5% de HEX a pH=8, con 5% PAR a pH=6, con 12% de GLI a pH=8, y con 10% de TRIS a pH=8, porcentajes todos ellos en peso respecto a la cantidad de tanino seco empleado.

- También se ensayaron adhesivos preparados con mezcla de los extractos de cáscara de castaña EXCC1 con los extractos de corteza de eucalipto EXCE, y con extractos de erizo de castaña EXCEC obtenidos todos ellos en las mismas condiciones de extracción, mezclados con 10%TRIS como endurecedor a pH=8. Los porcentajes de mezcla ensayados fueron los siguientes: 80% de EXCC1+ 20% de EXCEC, 60% de EXCC1 + 40% de EXCEC; 80% EXCC1 + 20% EXCE, 60% EXCC1+40% EXCE, 40%EXCC1 + 60% EXCE.
- Por último se realizaron adhesivos preparados con un extracto de cáscara de castaña extraído modificando las condiciones de extracción y partiendo de la cáscara obtenida de castañas peladas manualmente en el laboratorio (EXCC3). Debido a que los tableros preparados en las etapas anteriores no superaron los ensayos de calidad para tableros de partículas de uso exterior se pensó en modificar las condiciones de extracción para obtener un extracto más resistente al agua disminuyendo el % de Na₂SO₃ al 1% y manteniendo la concentración de NaOH en 0,75% y la temperatura en 90°C. Este adhesivo se realizó mezclando el extracto obtenido con 10% de TRIS a pH=8.

3.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADHESIVOS PREPARADOS

3.6.1 Análisis térmico de los adhesivos

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis mediante DSC se realizó para estudiar el comportamiento térmico de los adhesivos preparados en función del tipo y concentración de endurecedor y del pH para los mismos sistemas adhesivos considerados en el Apartado 3.5.3.

Se utilizó un DSC 821^e de Mettler Toledo, provisto de automuestreador y se empleó N₂ como gas de purga y gas portador. La muestra (10-20 mg) se introdujo en crisoles de acero inoxidable de media presión y se sometió a un perfil de temperaturas entre 25 y 200 °C a velocidades de calentamiento de 5, 10 y 20°C/min. Previamente se realizó un calibrado de la

temperatura y de la entalpía con In.

Los resultados fueron analizados mediante el software Star^e de Mettler Toledo. Se determinaron las temperaturas de inicio y fin del proceso de gelificación para cada sistema ensayado así como la entalpía de curado. Por otra parte, con las curvas obtenidas a las tres velocidades de calentamiento empleadas se estudió la cinética del curado empleando el modelo isoconversional “Model Free Kinetics” y se obtuvieron las curvas de conversión en función del tiempo.

Análisis termomecánico (TMA)

El curado de una resina o mezcla adhesiva puede ser evaluado mediante análisis termomecánico que determina la rigidez que experimenta el adhesivo estudiando la rigidez de un sistema constituido por láminas finas de madera-resina en función de la temperatura. La caracterización del curado determina la bondad de una resina sintetizada en unas condiciones dadas con vistas a su aplicación final (Pizzi y Garnier, 2002). Así, se caracterizaron mediante análisis termomecánico, diferentes mezclas adhesivas constituidas por extractos de cáscara de castaña (EXCC1 y EXCC2) con los diferentes endurecedores previamente mencionados.

Los análisis se realizaron en un equipo TMA40 de Mettler Toledo. Todos los experimentos se realizaron bajo las mismas condiciones: velocidad de calentamiento, 10 °C/min; 30 mg de resina; rango de temperatura 25-250°C. Los resultados fueron analizados mediante el software Star^e de Mettler Toledo. Las curvas de flexión que permiten la determinación del módulo de elasticidad (MOE) se han obtenido por el modo de flexión en tres puntos. El incremento del módulo MOE en función de la temperatura y el tiempo del sistema madera-resina dan una buena indicación de la rigidez y la aplicación final de los adhesivos preparados.

Análisis dinamomecánico (DMA)

Los ensayos térmicos dinamomecánicos fueron realizados en un DMA/SDTA861 de Mettler Toledo. Como soporte de los adhesivos se han empleado chapas de madera de fresno (*Fraxinus excelsior*) rectangulares con las siguientes medidas: 15 mm × 6 mm (ancho) y 20 mm × 6 mm (ancho), con un espesor aproximado de 0,5 mm. Se aplicó una pequeña cantidad de adhesivo (10-40 mg) sobre la superficie de dos chapas que se apilaron a modo de sándwich. Las muestras fueron colocadas horizontalmente entre las mordazas y apretadas hasta un par constante de 12cN•m. El modo de deformación empleado sobre la muestra es

conocido como Flexión con deformación central y sujeción en los extremos (“Dual Cantilever Bending”). La elección de este tipo de deformación obedece a que se favorece la deformación del material menos rígido (adhesivo) frente a la chapa de madera que lo soporta (Carlier *et al.*, 2001). Se realizó un test de barrido dinámico de tiempos para los adhesivos preparados con los extractos EXCC1 y 2 y los endurecedores alternativos al paraformaldehído. Las condiciones de operación empleadas fueron: frecuencia 1 Hz, fuerza máxima 0,10 N, amplitud máxima de la deformación 10 μm , temperatura 80°C y tiempo total de ensayo 20 minutos.

3.6.2 Caracterización estructural de los adhesivos

Análisis por espectroscopía FTIR

Los espectros FTIR de los sistemas adhesivos taninos-endurecedor preparados se determinaron por triplicado en un espectrómetro Bruker IFS-66v a una resolución de 4 cm^{-1} y 32 scans con una amplitud de rango espectral de 400-4000 cm^{-1} . Las muestras fueron preparadas usando la técnica de la pastilla de KBr con una concentración del 2,5% (mg adhesivo/100 mg pastilla). Los espectros se realizaron para los distintos sistemas adhesivos tras curarlos en un DSC 821^e de Mettler Toledo, calentando las muestras entre 25° y 200°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min y moliendo el sólido resultante en un molino de bolas.

Análisis por RMN-¹³C

Los espectros RMN-¹³C en estado sólido ¹D CP-TOSS (Cross Polarization Total Suppression of Spinning Sidebands) de los sistemas adhesivos taninos-endurecedor preparados se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian Inova de 17.61 T. La velocidad de rotación MAS fue de 9 kHz y se usó una rampa lineal para la polarización cruzada con un tiempo de contacto de 5 ms y un desacoplamiento heteronuclear TPPM usado con una fuerza de campo de 74 kHz. El número de barridos fue de 5000 y el tiempo de relajación entre barrido (d1) fue de 2,5 s. Los espectros se realizaron para los distintos sistemas adhesivos tras curarlos durante 24 horas en estufa a 105°C y moler el sólido resultante en un molino de bolas.

3.7 PREPARACIÓN DE TABLEROS DE PARTÍCULAS Y ANÁLISIS DE SU CALIDAD

3.7.1 Preparación de tableros de partículas

Los tableros realizados en este trabajo se fabricaron usando dos métodos distintos según el equipamiento disponible en cada momento.

La primera serie de tableros se preparó en el ENSTIB (L'Ecole Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois, Epinal, Francia). Se fabricaron tableros de partículas de una sola capa interna de dimensiones 230 mm × 230 mm × 14 mm con mezcla de partículas de maderas de haya (*Fagus sylvatica*) y de abeto noruego (*Picea abies*). Los tableros se prensaron en una prensa SMI de platos calefactados de 100 toneladas, a una temperatura de 195°C y realizando el siguiente ciclo de presiones: 25 bar los primeros 120 s, 24 bar los 150 s siguientes y 13 bar los últimos 13 s.

El adhesivo se preparó como ya se ha explicado anteriormente, mezclando el extracto de cáscara de castaña (EXCC1 o EXCC2) con la cantidad de agua necesaria para obtener un porcentaje de sólidos en el adhesivo final de un 30% (en peso), teniendo en cuenta tanto la cantidad de extracto (b.s.) como de endurecedor añadido. La cantidad de adhesivo empleado fue para todos los tableros preparados de un 10% sobre madera (b.s.). El mezclado de las partículas con el adhesivo se realizó en un mixer de paletas de laboratorio, fijando el tiempo de mezcla en 1 minuto para todos los tableros realizados.

Los tableros obtenidos se dejaron enfriar a temperatura ambiente, y se almacenaron durante una semana para garantizar el postcurado del tablero, en condiciones de temperatura y humedad ambientales. Posteriormente se cortaron para obtener probetas de 50 cm × 50 cm. A todas las probetas obtenidas se les midió la densidad y el perfil de densidades usando un analizador del perfil de densidades de laboratorio DAX 5000 de GreCon. Asimismo, las probetas preparadas se fijaron entre dos placas metálicas de 5 cm × 7 cm y 0,3 cm de espesor empleando un adhesivo termoplástico y se dejaron enfriar un mínimo de 2 h antes de realizar el ensayo de cohesión interna (IB) mediante el método de tracción en una máquina INSTRON.

La segunda serie de tableros se preparó en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la USC. Las variaciones con respecto a los ensayos anteriores están en: los sistemas adhesivos utilizados (se utilizaron adhesivos preparados con los extractos

EXCC1, EXCE, EXCEC y EXCC3), tipo de partículas de madera, sistema de mezcla adhesivo-partículas, condiciones de prensa del tablero y condiciones de postcurado del tablero.

Se prepararon tableros de partículas de una sola capa interna y de dimensiones 210 mm × 210 mm × 14 mm con partículas de madera de pino (secadas previamente en estufa hasta un 3% de humedad). Las partículas se mezclaron con la cola en un reactor cilíndrico de laboratorio con agitación mecánica adaptado para esta operación. Los tableros se prensaron en una prensa de Laboratorio Gumix a una temperatura de 195°C y una presión constante en torno a 40 bar. El tiempo de prensado fue de 7,5 minutos. El postcurado de los tableros se realizó en una cámara climática WTC de Binder durante 10 días a 65% de humedad relativa y 21°C, con el objetivo de conseguir una humedad en torno al 12%. Las probetas para los análisis de calidad de los tableros se prepararon de la forma ya descrita en la primera serie de tableros.

3.7.2 Análisis de calidad de los tableros

Los tableros de partículas fueron evaluados mediante ensayos físicos y mecánicos de acuerdo a las Normas Europeas: Densidad (EN 323); Humedad (EN 322); Hinchamiento en espesor (EN 317); Absorción (EN 317); Adhesión Interna (EN 319), para lo que se cortaron los tableros realizados para obtener 12 probetas cuadradas de 50±1 mm de arista, por tablero ensayado.

Ensayo de densidad (EN 323)

La determinación de la densidad basada en la norma mencionada especifica que las probetas deben ser de sección cuadrada, de arista 50 ± 1 mm. Se determinó el espesor en el punto de intersección de las diagonales y la masa final, además de dos medidas paralelas a los bordes. La densidad fue determinada según la ecuación 3.7.1.

$$\rho = \frac{m}{b_1 \times b_2 \times t} \times 10^6 \quad (3.7.1)$$

donde:

ρ = densidad del tablero (kg/m³)

m = masa de la probeta (g)

b₁ y b₂ = medidas ortogonales de los lados (mm)

t = espesor de la probeta (mm)

Ensayo para determinación del contenido de humedad (EN 322)

En este ensayo el objetivo es determinar el contenido en humedad del tablero que se determina a partir de la ecuación 3.7.2. La eliminación del agua se realiza por secado en estufa a una temperatura de alrededor de 100°C hasta alcanzar masa constante. Las probetas han de ser cuadradas con 50 ± 1 mm de arista.

$$H = \frac{m_H - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3.7.2)$$

donde:

H = contenido de humedad del tablero (%)

m_H = masa inicial de la probeta (g)

m_0 = masa final de la probeta [seca] (g)

Ensayo de hinchamiento en espesor (EN 317)

El ensayo de hinchamiento en espesor fue realizado por inmersión de las probetas en agua durante 24 h. Las probetas han de ser cuadradas con 50 ± 1 mm de arista. Se mide el espesor de las probetas en la intersección de las diagonales antes y después de su inmersión en agua y el hinchamiento se calcula mediante la ecuación 3.7.3.

$$G_t = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100 \quad (3.7.3)$$

donde:

G_t = hinchamiento (%)

t_1 = espesor inicial (mm)

t_2 = espesor final (mm)

Este análisis se realizó a las 2 horas de inmersión en agua y a las 24 horas, con el objeto de analizar la evolución del hinchamiento con el tiempo. Las probetas empleadas han sido las mismas para ambos ensayos.

Ensayo de Absorción

En el ensayo de absorción las probetas se sumergen en agua por un período de 24 h. Las probetas han de ser cuadradas con 50 ± 1 mm de arista. Se mide la masa de las probetas antes y después de la inmersión en agua y la absorción se determina a partir de la ecuación 3.7.4.

$$A_m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (3.7.4)$$

donde:

A_m = absorción (%)

m_1 = masa inicial (g)

m_2 = masa final (g)

Este análisis se realizó a las 2 horas de inmersión en agua y a las 24 horas, con el objeto de analizar la evolución de la absorción de agua con el tiempo. Las probetas empleadas han sido las mismas para ambos ensayos.

Ensayo de adhesión interna (EN 319)

Este ensayo tiene como objetivo medir la adhesión interna de la probeta. Según la norma europea, las probetas han de ser cuadradas con 50 ± 1 mm de arista. La probeta se fija entre dos soportes metálicos, que por tracción son posicionados en direcciones opuestas, de modo que la probeta de tablero se rompa. La adhesión interna se calculó mediante la ecuación 3.7.5.

$$A_I = \frac{F_{MAX}}{a \times b} \quad (3.7.5)$$

donde:

A_I = adhesión interna (MPa)

F_{MAX} = carga máxima (kgf)

a = ancho de la probeta (m)

b = largo de la probeta (m)

Este ensayo fue realizado tanto a los tableros originales, como a las probetas de los mismos que fueron empleadas para los análisis de resistencia al agua de absorción e

hinchamiento. Para lo cual dichas probetas fueron secadas durante 24 horas en estufa y 1 hora en desecador, y lijadas. Este ensayo se realizó para comprobar la variación de la adhesión interna tras el tratamiento con agua.

Evaluación de los tableros (EN 312).

Esta es la norma que clasifica los tableros de acuerdo a los resultados de cohesión interna en seco y en agua hirviendo durante 2 horas, y de hinchamiento transcurridas 24 horas en agua.

Tipo:

- a) P1 son aquellos tableros de uso general en medio seco. A_I mínima de 0,24 (N/mm^2) en seco.
- b) P2 son de uso interior (ejemplo: muebles) y también usados en medio seco. A_I mínima de 0,35 (N/mm^2) en seco.
- c) P3, tienen cierta resistencia a la humedad y condiciones de hinchamiento. A_I mínima de 0,45 (N/mm^2) en seco, e hinchamiento después de 24 horas en agua máximo de 14%. A_I mínima en agua hirviendo de 0,08 (N/mm^2).
- d) P4, deben cumplir con condiciones de trabajo específicas en medio seco. A_I mínima de 0,35 (N/mm^2) en seco, e hinchamiento después de 24 horas en agua máximo de 15%.
- e) P5, deben cumplir con condiciones de trabajo específicas en medio húmedo: A_I mínima de 0,45 (N/mm^2) en seco, e hinchamiento después de 24 horas en agua máximo de 10%. A_I mínimo en agua hirviendo de 0,14 (N/mm^2).
- f) P6, deben cumplir con condiciones de trabajo elevadas en medio seco. A_I mínima de 0,5 (N/mm^2) en seco, e hinchamiento después de 24 horas máximo de 14%.
- g) P7, deben cumplir con condiciones elevadas de trabajo en medio húmedo. A_I mínima de 0,7 (N/mm^2) en seco, e hinchamiento después de 24 horas máximo de 8%. A_I mínimo en agua hirviendo de 0,23 (N/mm^2).

Emisión de formaldehído mediante el método Bocal (EN 717-3).

Se preparó una disolución de formaldehído de concentración conocida mediante valoración con tiosulfato sódico. Para realizar la curva de calibrado, se hicieron las siguientes diluciones: 0 ml/50 ml; 2,5 ml/50 ml; 5 ml/50 ml; 10 ml/50 ml; 25 ml/50 ml; 50 ml/50 ml.

De cada disolución se tomaron 10 ml y se le añadieron 10 ml de acetil acetona y 10 ml de acetato de amonio. Esta disolución se mantuvo 15 minutos a 40°C y luego se dejó enfriar 1 hora protegida de la luz. Por último se midió la absorbancia a una longitud de onda de 412 nm en un espectrofotometro de UV/VIS, y se representó la absorbancia de cada patrón, frente a la concentración, obteniéndose la curva de calibrado que se representa en la Figura 3.7.1

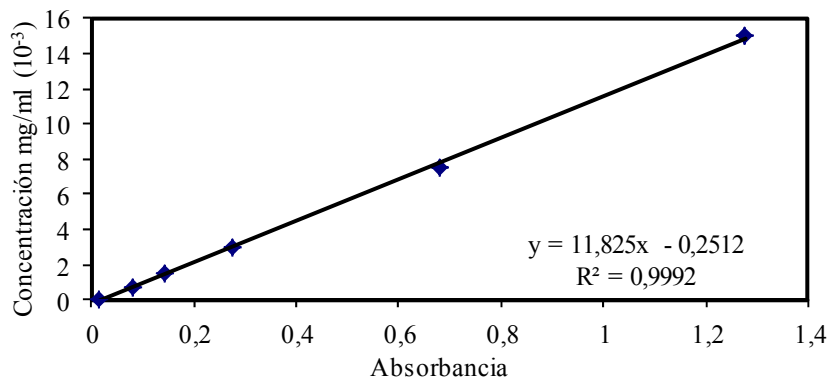


Figura 3.7.1 Curva de calibrado de la absorción de formaldehído.

Para realizar el análisis de la emisión de formaldehído de los tableros, se cortaron en las dos horas siguientes a su fabricación en probetas de 25×25×1,4 cm, las cuales se embolsaron realizando el ensayo de emisión de formaldehído, en las 24 h siguientes a la fabricación del tablero.

Para hacer el ensayo se emplearon:

- 12 probetas para el análisis de la humedad.
- 15 probetas para el análisis de emisión de formaldehído (el número necesario para tener en torno a 100 gramos de muestra).

Se tomaron las probetas de tres en tres, se pesaron, se anudaron con una goma y se introdujeron en un bote de cristal cerrado según la norma, en el cual se añadieron previamente 50 ml de agua destilada.

En 5 botes se colocaron las 15 probetas de tablero y en 2 botes solo se añadió agua destilada, para usarlos como blanco.

Todos los botes se metieron en una estufa a 40°C durante 3 horas. Tras las 3 horas retiramos las muestras y dejamos que se enfriasen con los botes cerrados a temperatura ambiente.

Una vez que se alcanzó la temperatura ambiente, se repitió el proceso que hicimos para analizar el contenido de formaldehído en los patrones con el agua que tenemos en los botes.

La emisión de formaldehído en mg de formaldehído/kg de tablero se calcula a partir de la ecuación 3.7.6.

$$F_v = \frac{(A_s - A_b) \times f \times 500 \times (100 + H)}{m} \quad (3.7.6)$$

donde:

F_v : emisión de formaldehído (mg/kg)

A_s : absorción de la muestra a analizar

A_b : absorción del blanco

f : pendiente de la curva

H : humedad de la probeta en base seca (%)

m : masa de la probeta (g)

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE EXTRACCIÓN

4.1.1 Estudio preliminar

En esta etapa se estudió el proceso de extracción de taninos de la cáscara de castaña y de la corteza de eucalipto, utilizando agua y disoluciones acuosas de distintos álcalis (sulfito sódico, carbonato sódico e hidróxido sódico) en las condiciones ya indicadas en el Apartado 3.2.1, seleccionadas entre las habitualmente usadas a escala industrial para la extracción de taninos de materiales vegetales para su empleo en adhesivos para madera (Pizzi, 1994) o para el curtido del cuero.

Las Tablas 4.1.1 y 4.1.2 muestran los resultados del rendimiento de extracción y las propiedades de los extractos obtenidos para la cáscara de castaña y la corteza de eucalipto, respectivamente.

Como puede observarse, el rendimiento de extracción es considerablemente mayor para la cáscara de castaña (8,7-49,4% en peso, sobre cáscara de castaña seca) que para la corteza de eucalipto (6,8-18,9% en peso, sobre corteza de eucalipto seca) en todas las condiciones de extracción estudiadas. Los valores más altos del rendimiento de extracción obtenidos para la cáscara de castaña son similares a los encontrados para taninos de nuez pacana comerciales (42-43 %) (Pizzi, 1994), mientras que los de la corteza de eucalipto fueron bastante inferiores. Para ambos materiales, el valor más alto del rendimiento se obtuvo para los extractos obtenidos con una disolución acuosa de NaOH al 10% y el menor fue para el caso en el que se utilizó agua como agente de extracción. Con respecto a la influencia de la temperatura, un aumento de 70 a 90°C provocó un aumento del rendimiento de extracción mayor para el caso de la cáscara de la castaña.

Los extractos de cáscara de castaña tuvieron valores más altos del número de Stiasny y del contenido en fenoles totales para todas las condiciones de extracción estudiadas. Estas propiedades disminuyeron con el aumento de la alcalinidad de la disolución y de forma más significativa para los extractos de cáscara de castaña. Aunque a pH más alto, el rendimiento de extracción aumentó, también se extrajeron más compuestos “no-taninos” lo que disminuyó la calidad de los extractos obtenidos. En general, en todas las condiciones ensayadas, un aumento de temperatura de 70 a 90°C no sólo aumentó el rendimiento de extracción sino que también mejoró la calidad

de los extractos obtenidos. Estos resultados difieren de los encontrados para otros materiales como las cortezas de pino y mimosa y la madera de quebracho, para los que el porcentaje de compuestos fenólicos adecuados para su uso en la preparación de adhesivos disminuyó notablemente al aumentar la temperatura (Pizzi, 1994).

Tabla 4.1.1 Rendimiento de extracción y propiedades de los extractos de cáscara de castaña obtenidos en el estudio preliminar de las condiciones de extracción

	T (°C)	pH	Rendimiento extracción (%)	Número Stiasny	Fenoles totales (g EAG/ 100 g extracto)
Agua	70	4,7	8,7	111,4	48,22
Agua	90	4,6	12,2	105,8	55,77
2,5% NaOH	70	7,5	27,6	87,8	35,31
2,5% NaOH	90	7,1	34,6	85,7	41,84
10% NaOH	70	9,3	49,4	75,2	23,54
2,5% Na ₂ SO ₃	70	7,1	14,6	99,2	52,17
2,5% Na ₂ SO ₃	90	5,4	25,6	95,1	52,27
10% Na ₂ SO ₃	70	7,7	28,8	77,3	32,28
2,5% NaOH 2,5%	70	7,5	36,0	88,8	29,75
2,5% NaOH 2,5%	90	7,5	44,4	88,8	42,44
5% NaOH 5% Na ₂ SO ₃	70	8,3	45,9	78,9	32,13
2,5% Na ₂ CO ₃ 2,5%	70	7,9	23,9	90,0	39,73
5% Na ₂ CO ₃ 5% Na ₂ SO ₃	70	8,9	32,8	84,1	30,08

El método de Stiasny, basado en la reacción de estructuras de flavonoides presentes en los taninos condensados con formaldehído, a pesar de tener alguna desventaja como la coprecipitación de carbohidratos junto con los compuestos fenólicos, es un método rápido para evaluar la capacidad de los extractos para su aplicación en la formulación de adhesivos para madera. Así, el número de Stiasny para los extractos de cáscara de castaña varió entre 75,2 y 111,4, valores todos ellos más altos que el mínimo de 65 necesario para producir adhesivos de alta calidad de acuerdo con los resultados de Yazaki *et al.*, (1993) utilizando taninos condensados de cortezas de píceas y pino. Los valores más altos obtenidos corresponden a los extractos de agua seguidos de los extractos de Na₂SO₃ 2,5%. La utilización de disoluciones acuosas de sulfito no sólo produce un aumento significativo del rendimiento de extracción sin reducir mucho el número de Stiasny, sino que la sulfitación mejora la solubilidad y reduce la viscosidad

de las disoluciones de taninos, lo que es una ventaja para su aplicación posterior en la preparación de adhesivos. Los altos valores del número de Stiasny que presentan los taninos de la cáscara de castaña indican que son de tipo condensado, a diferencia de los taninos de la madera, la corteza y el fruto del castaño que son taninos hidrolizables. Así, se determinó un valor del número de Stiasny de 29,4 para extractos de madera de castaño (Tahir *et al.*, 2002).

Los extractos de la corteza de eucalipto presentan bajos valores del número de Stiasny (5,1-37,6), lo que, en parte, puede ser atribuido al carácter hidrolizable-condensado de los taninos (Conde *et al.*, 1996; Cadahía *et al.*, 1997). Como puede observarse, los números de Stiasny más altos, como en el caso de la cáscara de castaña, fueron los de los extractos obtenidos con agua y con Na_2SO_3 2,5 %, en este orden.

Tabla 4.1.2 Rendimiento de extracción y propiedades de los extractos de corteza de eucalipto obtenidos en el estudio preliminar de las condiciones de extracción

	T (°C)	pH	Rendimiento extracción (%)	Número Stiasny	Fenoles totales (g EAG/ 100 g extracto)
Agua	90	5,2	6,8	37,6	18,09
2,5% NaOH	70	8,6	9,8	23,1	5,43
2,5% NaOH	90	7,7	10,8	23,5	8,77
10% NaOH	70	10,1	16,4	14,3	3,63
10% NaOH	90	10,0	18,9	16,5	5,40
2,5% Na_2SO_3	70	7,4	6,8	28,9	14,39
2,5% Na_2SO_3	90	7,0	8,6	35,5	18,64
10% Na_2SO_3	70	8,6	6,8	9,7	9,15
10% Na_2SO_3	90	8,1	10,2	15,3	12,48
2,5% NaOH 2,5% Na_2SO_3	70	10,1	7,9	8,9	7,15
2,5% NaOH 2,5% Na_2SO_3	90	8,6	12,3	12,0	9,17
5% NaOH 5% Na_2SO_3	70	10,8	13,3	5,3	5,02
5% NaOH 5% Na_2SO_3	90	10,3	16,2	5,2	6,56
2,5% Na_2CO_3 2,5%	90	8,7	10,7	14,3	10,30
5% Na_2CO_3 5% Na_2SO_3	90	10,5	10,7	5,1	5,52

El contenido de fenoles totales de los extractos fue determinado por el método Folin-Ciocalteu, un ensayo no específico que permite cuantificar tanto taninos hidrolizables

como condensados. Para ambos materiales, el mayor contenido de fenoles totales de los extractos fue obtenido para las extracciones realizadas con agua y con Na_2SO_3 2,5 % a 90 °C. Como se presenta en la Figura 4.1.1 se ha encontrado una relación lineal entre el número de Stiasny y el contenido de fenoles totales de los extractos de ambos materiales con un valor alto del coeficiente de correlación ($r^2=0,9134$, $p < 0,0001$).

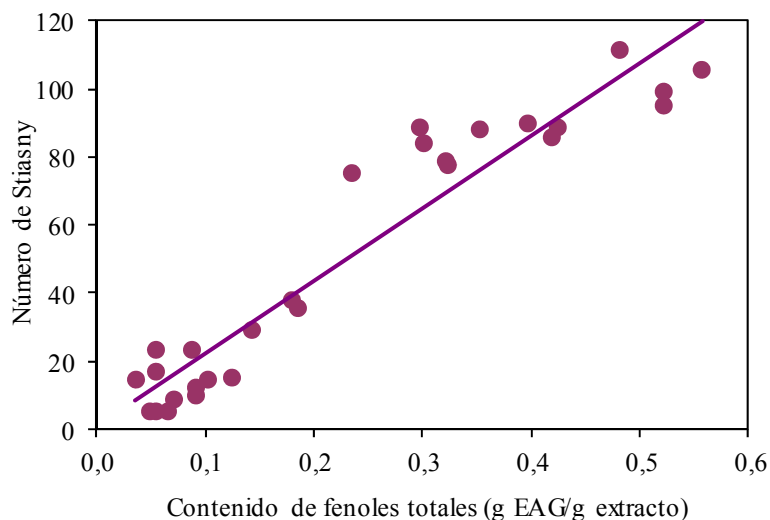


Figura 4.1.1 Relación entre el número de *Stiasny* y el contenido de fenoles totales de los extractos de cáscara de castaña y de corteza de eucalipto obtenidos en el estudio preliminar de las condiciones de extracción

Teniendo en cuenta el rendimiento de extracción, el contenido de fenoles totales varió para la cáscara de castaña de 4,20 a 18,83 g EAG/100 g de cáscara seca y de 0,53 a 1,59 g EAG/100 g de corteza seca para la corteza de eucalipto. El mayor valor del rendimiento en fenoles correspondió a los extractos obtenidos a 90 °C con NaOH 2,5%- Na_2SO_3 2,5% para la cáscara de castaña y con Na_2SO_3 2,5% para la corteza de eucalipto.

El peso molecular medio de los extractos es una característica de gran importancia para su empleo en la formulación de adhesivos. La Tabla 4.1.3 muestra los valores de los pesos moleculares medios en número (M_n), los pesos moleculares medios en peso (M_w) y la polidispersidad ($D=M_w/M_n$) de los extractos. Independientemente del agente de extracción, en la mayor parte de los casos los pesos moleculares medios de los extractos de cáscara de castaña fueron mayores que los de los extractos de corteza de eucalipto, lo que se puede explicar por la presencia de taninos hidrolizables en los últimos. Entre los extractos de cáscara de castaña, los extractos acuosos presentaron los mayores pesos moleculares medios, lo que puede ser debido a la presencia de gomas hidrocoloidales de alto peso molecular y a la formación de flobafenos o condensados

insolubles (Pizzi, 1983). Sin embargo, el sulfito sódico provoca la ruptura de enlaces de interflavonoides y la eliminación de grupos éter heterocíclicos junto con la hidrólisis de las gomas, lo que aumenta la movilidad molecular del tanino, por lo que simultáneamente se aprecia una disminución de la viscosidad. Por otro lado, la hidrólisis alcalina puede hacer que las gomas hidrocoloidales de alto peso molecular se rompan para obtener azúcares (Pizzi, 1983). En lo que concierne a los extractos de corteza de eucalipto, la presencia de importantes cantidades de sustancias hidrocoloidales, llamadas "kino" (Fetchal y Riedl, 1993) puede ser responsable de los altos pesos moleculares medios de los extractos encontrados a altos valores de pH.

Tabla 4.1.3 Pesos moleculares medios en número y en peso y polidispersidad de los extractos de cáscara de castaña y corteza de eucalipto obtenidos en el estudio preliminar de las condiciones de extracción

	T (°C)	Cáscara de castaña			Corteza de eucalipto		
		M _n	M _w	D	M _n	M _w	D
Agua	70	3575	8880	2,48	-	-	-
Agua	90	3660	9604	2,62	519	1551	2,99
2,5% NaOH	70	736	1851	2,51	795	1416	1,78
2,5% NaOH	90	959	2072	2,16	449	1095	2,44
10% NaOH	70	294	417	1,42	1521	3516	2,31
10% NaOH	90	-	-	-	1362	3239	2,38
2,5% Na ₂ SO ₃	70	932	2478	2,66	584	917	1,57
2,5% Na ₂ SO ₃	90	2134	3531	1,65	314	694	2,21
10% Na ₂ SO ₃	70	668	1036	1,55	683	1240	1,81
10% Na ₂ SO ₃	90	-	-	-	622	1148	1,84
2,5% NaOH 2,5% Na ₂ SO ₃	70	780	1817	2,33	829	1750	2,11
2,5% NaOH 2,5% Na ₂ SO ₃	90	496	1303	2,63	404	1134	2,8
5% NaOH 5% Na ₂ SO ₃	70	545	1007	1,85	1486	3073	2,07
5% NaOH 5% Na ₂ SO ₃	90	-	-	-	935	2342	2,51
2,5% Na ₂ CO ₃ 2,5% Na ₂ SO ₃	70	823	1940	2,36	-	-	-
2,5% Na ₂ CO ₃ 2,5% Na ₂ SO ₃	90	-	-	-	380	757	1,99
5% Na ₂ CO ₃ 5% Na ₂ SO ₃	70	546	1079	1,98	-	-	-
5% Na ₂ CO ₃ 5% Na ₂ SO ₃	90	-	-	-	1022	1793	1,75

Las Figuras 4.1.2 a y b muestran como ejemplo las curvas de distribución de pesos moleculares de los extractos acetilados de corteza de eucalipto y de cáscara de castaña obtenidos a 90°C utilizando Na₂SO₃ 2,5% y agua, respectivamente. En general las distribuciones de pesos moleculares de los extractos de cáscara de castaña presentan un pico ancho, junto con algún hombro o pico menor debido a la presencia de fracciones minoritarias de especies de menor peso molecular. Por el contrario, las de los extractos de corteza de eucalipto muestran varios picos bien diferenciados debidos a especies de peso molecular variable.

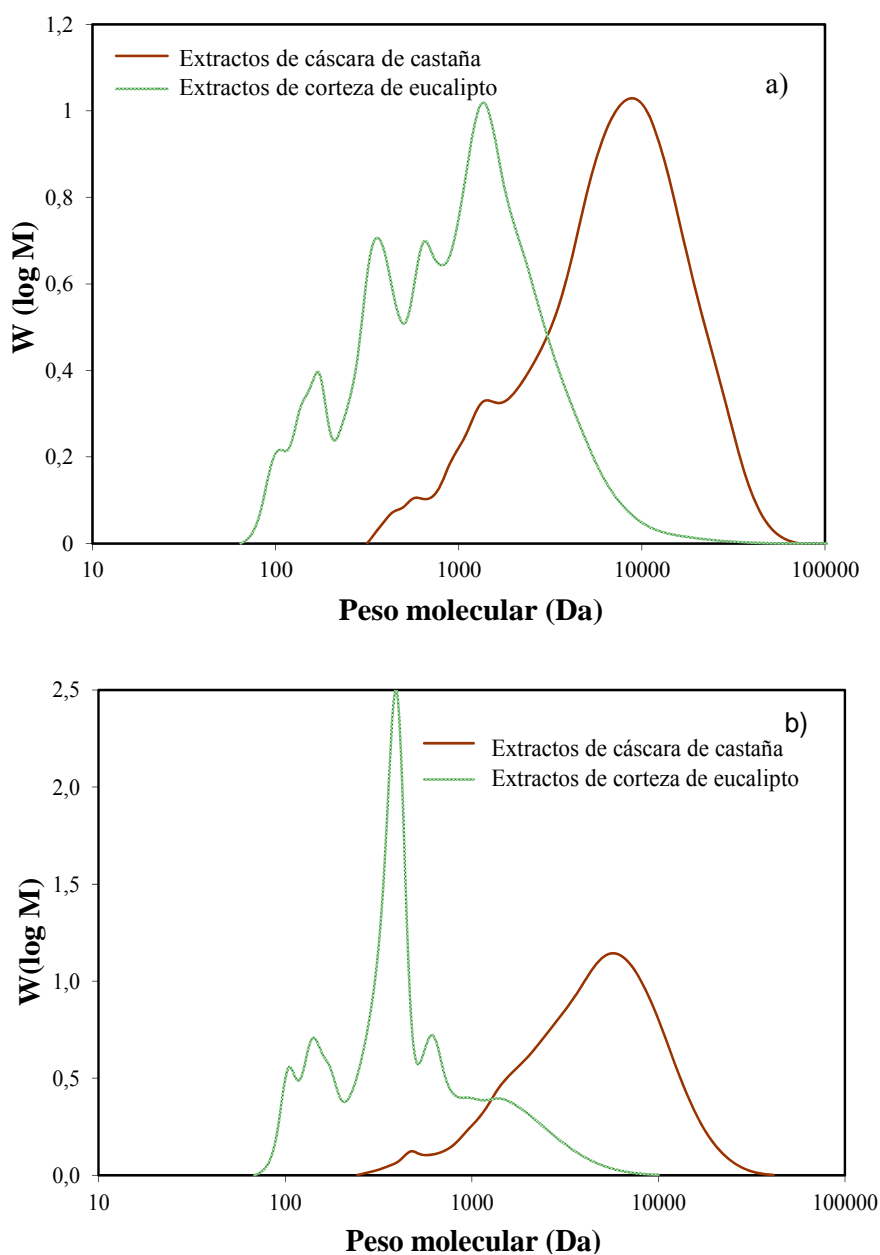


Figura 4.1.2 Distribución de pesos moleculares de extractos de cáscara de castaña y de corteza de eucalipto obtenidos con a) agua (a 90°C) y b) Na₂SO₃ 2,5% (a 90°C).

Los dos grupos principales de taninos, taninos condensados e hidrolizables, pueden distinguirse por sus espectros UV/Vis. Los taninos condensados presentan un único máximo de absorción entre 260-270 nm y los hidrolizables dos máximos en 255 y 365 nm (Cadahía *et al.*, 1997). Como se ve en la Figura 4.1.3 los extractos de cáscara de castaña presentaron un único máximo de absorción a 270 nm, lo cual es característico de las proantocianidinas. Sin embargo, ninguno de los extractos de corteza de eucalipto mostró un máximo claro a 270 nm, sino que se obtuvo una banda más ancha en la que se aprecia que a longitudes de onda mayores absorbían mucho más que los extractos de cáscara de castaña lo que en principio parece deberse a la presencia de taninos hidrolizables, los cuales presentan un máximo de absorción adicional a 365 nm.

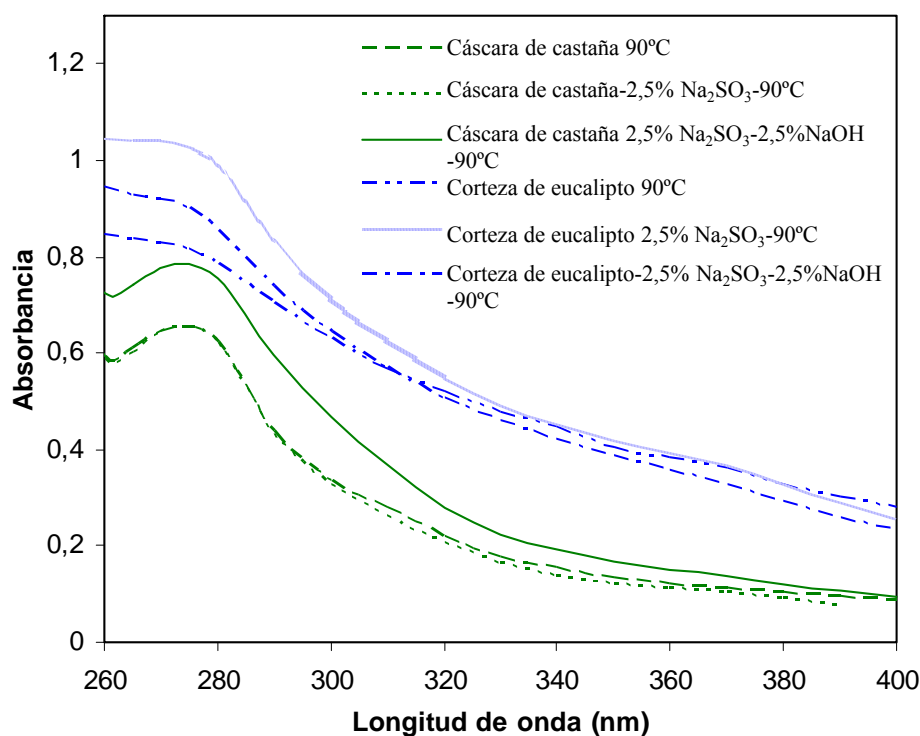


Figura 4.1.3 Espectro UV-Vis de extractos de cáscara de castaña y de corteza de eucalipto.

4.1.2 Análisis de la influencia de las condiciones de extracción mediante un diseño de experimentos

En el estudio preliminar de las condiciones de extracción se concluyó que en los intervalos de condiciones de operación ensayadas, los extractos de cáscara de castaña presentaban mejores propiedades para la aplicación propuesta, la formulación de adhesivos para madera, que los de corteza de eucalipto debido a los mayores valores del número de Stiasny y del contenido en fenoles totales, unidos además a rendimientos de extracción sensiblemente superiores. La extracción con Na_2SO_3 2,5 % a 90°C para ambos materiales, juntamente con la extracción con Na_2SO_3 2,5 % y NaOH 2,5% a 90°C para la cáscara de castaña proporcionaron los mejores extractos. Para optimizar el proceso de extracción se ha analizado el efecto de aumentar la temperatura por encima de 90°C (un aumento de 70 a 90°C en el estudio previo resultó ventajoso) y de la concentración de Na_2SO_3 , sólo o combinado con NaOH , sobre el rendimiento y propiedades de los extractos. Los experimentos se planificaron de acuerdo con un diseño factorial incompleto 2^3 tal y como se explicó en el Apartado 3.2.2.

Las Tablas 4.1.4 y 4.1.5 presentan los resultados experimentales obtenidos para las variables dependientes seleccionadas en las extracciones de cáscara de castaña y corteza de eucalipto, respectivamente, de acuerdo con el diseño factorial 2^3 planificado (Tabla 3.2.1). Las Tablas 4.1.6 y 4.1.7 muestran, para las variables dependientes analizadas en las extracciones de cáscara de castaña y corteza de eucalipto, respectivamente, los coeficientes de los modelos (ecuación 3.2.2) que han resultado significativos con la correspondiente desviación standard y significación, así como los parámetros de correlación del modelo y su significación. No se han encontrado modelos significativos para el contenido en fenoles totales (Y_3), y el índice de consistencia (Y_8) de los extractos de cáscara de castaña y para el contenido en proantocianidinas (Y_4) de los extractos de corteza de eucalipto.

Tabla 4.1.4 Resultados experimentales correspondientes al diseño factorial 2^3 para el rendimiento de extracción y propiedades de extractos de cáscara de castaña

Exp.	Variables independientes			Variables dependientes							
	X_1^*	X_2^*	X_3^*	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6	Y_7	Y_8
1	-1	-1	-1	26,1	97,1	41,6	44,0	3200	8051	0,85	0,15
2	1	-1	-1	36,4	90,7	38,2	40,2	2129	4975	0,61	1,08
3	-1	1	-1	42,5	85,0	37,0	50,8	1583	3492	0,91	0,07
4	1	1	-1	48,4	84,5	38,1	36,8	1313	2814	0,92	0,02
5	-1	-1	1	50,5	85,9	43,0	25,6	1437	3187	0,42	3,61
6	1	-1	1	49,7	83,0	41,1	24,6	1712	3381	0,5	1,41
7	-1	1	1	53,7	85,3	37,6	23,6	1333	2469	0,45	1,37
8	1	1	1	56,4	80,5	59,1	24,2	1089	2025	0,43	0,72
9.1	0	0	0	45,4	85,8	57,7	27,6	1477	3151	0,6	0,32
9.2	0	0	0	48,2	85,7	60,5	29,1	1599	3279	0,57	0,27
9.3	0	0	0	46,9	87,0	62,5	28,8	1677	3516	0,77	0,12

Variable independiente	Niveles		
	-1	0	+1
X_1 , Temperatura (°C)	90	95	100
X_2 , Concentración de Na_2SO_3	1,5	3,0	4,5
X_3 , Concentración de NaOH	0	1,5	3,0

Y_1 , rendimiento de extracción (g/100 g cáscara seca); Y_2 , número de Stiasny; Y_3 , fenoles totales (g EAG/100 g extracto seco); Y_4 , contenido en proantocianidinas (g /100 g extracto seco); Y_5 , peso molecular medio en número (Da); Y_6 , peso molecular medio en peso (Da) Y_7 , índice de comportamiento de flujo, Y_8 , índice de consistencia ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$).

En las Figuras 4.1.4 y 4.1.5 se presentan a modo de ejemplo los valores experimentales frente a los calculados por el modelo (ecuación 3.2.2) para el rendimiento de extracción (Y_1) y número de Stiasny (Y_2) y para los pesos moleculares medios en número y en peso (Y_5 e Y_6), respectivamente, de los extractos de ambos materiales, observándose en todos los casos una elevada concordancia. Para las demás variables dependientes también se ha encontrado que el modelo de regresión obtenido predice satisfactoriamente los resultados experimentales.

Tabla 4.1.5 Resultados experimentales correspondientes al diseño factorial 2^3 para el rendimiento de extracción y propiedades de extractos de corteza de eucalipto

Exp.	Variables independientes			Variables dependientes							
	X_1^*	X_2^*	X_3^*	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6	Y_7	Y_8
1	-1	-1	-1	4,3	42,5	21,2	2,32	628	1170	0,43	2,48
2	1	-1	-1	7,1	44,2	22,8	2,55	519	810	0,48	0,58
3	-1	1	-1	8,2	29,7	16,8	2,01	487	744	0,39	2,52
4	1	1	-1	7,8	29,7	17,9	3,78	482	710	0,4	0,95
5	-1	-1	1	17,5	23,0	8,6	1,74	524	886	0,15	20,72
6	1	-1	1	21,9	27,9	11,8	2,19	561	990	0,17	17,05
7	-1	1	1	16,2	9,0	12,8	1,4	662	1360	0,14	7,01
8	1	1	1	14,0	14,7	8,2	0,78	562	1130	0,22	6,54
9.1	0	0	0	14,5	18,8	13,7	2,64	565	941	0,18	5,51
9.2	0	0	0	14,5	21,0	13,9	3,04	545	847	0,19	8,45
9.3	0	0	0	16,5	23,8	14,4	2,97	579	920	0,18	9,97

Variable independiente	Niveles		
	-1	0	+1
X_1 , Temperatura (°C)	90	95	100
X_2 , Concentración de Na_2SO_3	1,5	3,0	4,5
X_3 , Concentración de NaOH	0	1,5	3,0

Y_1 , rendimiento de extracción (g/100 g corteza seca); Y_2 , número de Stiasny; Y_3 , fenoles totales (g EAG/100 g extracto seco); Y_4 , contenido en proantocianidinas (g /100 g extracto seco); Y_5 , peso molecular medio en número (Da); Y_6 , peso molecular medio en peso (Da), Y_7 , índice de comportamiento de flujo, Y_8 , índice de consistencia($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$)

Como ya se había encontrado en el estudio preliminar, para todas las condiciones de extracción ensayadas, la cáscara de castaña no sólo proporciona un rendimiento de extracción significativamente superior sino también mejores propiedades para la aplicación propuesta. Con respecto al estudio preliminar se ha analizado una nueva variable dependiente, el contenido en proantocianidinas, que de nuevo ha revelado el carácter condensado de los extractos de cáscara de castaña frente al hidrolizable de los de corteza de eucalipto, aunque para estos últimos no se ha encontrado, como ya se ha indicado previamente, un modelo significativo.

Tabla 4.1.6 Coeficientes de los modelos significativos (ecuación 3.2.2) para las variables dependientes analizadas en las extracciones de cáscara de castaña

	Y_1			Y_2			Y_4		
	Coef.	DS	Sig.	Coef.	DS	Sig.	Coef.	DS	Sig.
a_0	45,836	0,538	0,000	86,409	0,176	0,000	32,293	1,314	0,000
a_1	2,263	0,631	0,0016	-1,825	0,207	0,001	NS	-	NS
a_2	4,788	0,631	0,001	-2,675	0,207	0,000	NS	-	NS
a_3	7,113	0,631	0,000	-2,825	0,207	0,000	-9,226	1,541	0,000
a_{12}	NS	-	NS	0,500	0,207	0,073	NS	-	NS
a_{13}	-1,788	0,631	0,0037	NS	-	NS	NS	-	NS
a_{23}	-2,313	0,631	0,0015	1,900	0,207	0,001	NS	-	NS
a_{123}	NS	-	NS	-0,975	0,207	0,009	NS	-	NS
R^2	0,978			0,993			0,799		
R^2 corr.	0,955			0,982			0,777		
DS	1,785			0,585			4,358		
Sig.	0,000			0,000			0,000		

Tabla 4.1.6 (cont.)- Coeficientes de los modelos significativos (ecuación 3.2.2) para las variables dependientes analizadas en las extracciones de cáscara de castaña.

	Y_5			Y_6			Y_7		
	Coef.	DS	Sig.	Coef.	DS	Sig.	Coef.	DS	Sig.
a_0	1686,27	40,77	0,000	3667,27	148,23	0,000	0,639	0,03	0,000
a_1	-163,75	47,81	0,027	-500,50	173,81	0,045	NS	-	NS
a_2	-395,00	47,81	0,001	-1099,25	173,81	0,003	NS	-	NS
a_3	-331,75	47,81	0,002	-1033,75	173,81	0,004	-0,186	0,035	0,001
a_{12}	NS	-	NS	NS	-	NS	NS	-	NS
a_{13}	171,50	47,81	0,023	438,00	173,81	0,065	NS	-	NS
a_{23}	213,25	47,81	0,011	580,75	173,81	0,029	NS	-	NS
a_{123}	-165,00	47,81	0,026	-379,50	173,81	0,094	NS	-	NS
R^2	0,977			0,964			0,754		
R^2 corr.	0,943			0,909			0,727		
DS	135,21			491,61			0,10		
Sig.	0,003			0,008			0,001		

NS: coeficiente no significativo para un nivel de confianza del 90%; DS: Desviación estandar; Sig. Significación del Modelo; Y_1 , rendimiento de extracción (g/100 g cáscara seca); Y_2 , número de Stiasny; Y_4 , contenido en proantocianidinas (g /100 g extracto seco); Y_5 , peso molecular medio en número (Da); Y_6 , peso molecular medio en peso (Da); Y_7 , índice de comportamiento de flujo.

Tabla 4.1.1 Coeficientes de los modelos significativos (ecuación 3.2.2) para las variables dependientes analizadas en las extracciones de corteza de eucalipto

	Y_1			Y_2			Y_3		
	Coef.	DS	Sig.	Coef.	DS	Sig.	Coef.	DS	Sig.
a_0	12,959	0,690	0,000	25,845	1,222	0,000	14,740	0,297	0,000
a_1	NS	-	NS	NS	-	NS	NS	0,349	NS
a_2	NS	-	NS	-6,820	1,433	0,001	-1,083	0,349	0,027
a_3	5,271	0,809	0,000	-8,930	1,433	0,000	-4,658	0,349	0,000
a_{12}	NS	-	NS	NS	-	NS	-1,043	0,349	0,030
a_{13}	NS	-	NS	NS	-	NS	NS	-	NS
a_{23}	-1,739	0,809	0,064	NS	-	NS	1,243	0,349	0,016
a_{123}	NS	-	NS	NS	-	NS	-0,918	0,349	0,046
R^2	0,855			0,885			0,977		
R^2 corr.	0,818			0,856			0,955		
DS	2,288			4,052			0,986		
Sig.	0,000			0,000			0,000		

Tabla 4.1.7. cont.- Coeficientes de los modelos significativos (ecuación 3.2.2) para las variables dependientes analizadas en las extracciones de corteza de eucalipto

	Y_5			Y_6			Y_7			Y_8		
	Coef.	DS	Sig.	Coef.	DS	Sig.	Coef.	DS	Sig.	Coef.	DS	Sig.
a_0	555,82	4,68	0,000	955,27	19,94	0,000	0,266	0,019	0,000	7,435	0,527	0,000
a_1	-22,13	5,49	0,007	-65,00	23,38	0,032	NS	-	NS	NS	-	NS
a_2	NS	-	NS	NS	-	NS	NS	-	NS	-2,976	0,618	0,002
a_3	24,13	5,49	0,005	116,50	23,38	0,002	-0,128	0,023	0,000	5,599	0,618	0,006
a_{12}	NS	-	NS	NS	-	NS	NS	-	NS	NS	-	NS
a_{13}	NS	-	NS	NS	-	NS	NS	-	NS	NS	-	NS
a_{23}	39,63	5,49	0,000	142,50	23,38	0,001	NS	-	NS	-3,079	0,618	0,002
a_{123}	-30,13	5,49	0,002	-82,50	23,38	0,012	NS	-	NS	NS	-	NS
R^2	0,951			0,932			0,778			0,949		
R^2 corr.	0,919			0,887			0,753			0,927		
DS	15,54			66,13			0,064			1,747		
Sig.	0,000			0,001			0,000			0,000		

NS: coeficiente no significativo para un nivel de confianza del 90%; DS: desviación estándar. Y_1 , rendimiento de extracción (g/100 g cáscara seca); Y_2 , número de Stiasny; Y_3 , fenoles totales (g EAG/100 g extracto seco); Y_5 , peso molecular medio en número (Da); Y_6 , peso molecular medio en peso (Da); Y_7 , índice de comportamiento de flujo, Y_8 , índice de consistencia(Pa*sⁿ)

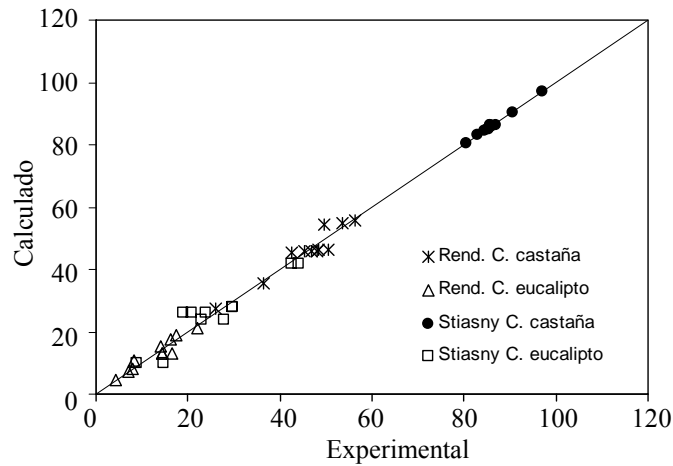


Figura 4.1.4 Valores calculados frente a experimentales para el rendimiento de extracción y número de Stiasny de los extractos de cáscara de castaña y corteza de eucalipto.

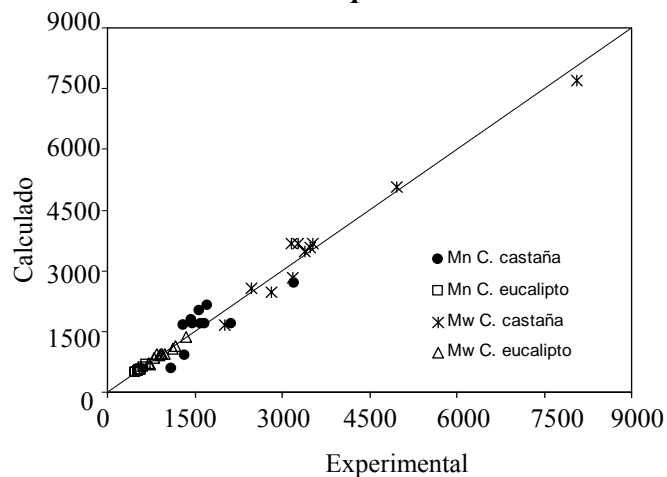


Figura 4.1.5 Valores calculados frente a experimentales para los pesos moleculares en número (Mn) y en peso (Mw) de los extractos de cáscara de castaña y corteza de eucalipto.

Tanto para la extracción de cáscara de castaña como para la de corteza de eucalipto la concentración de NaOH ha resultado ser la variable independiente más significativa con la excepción de los pesos moleculares medios de los extractos de cáscara de castaña que dependieron más de la concentración de sulfito sódico, y de los fenoles totales de los extractos de eucalipto en los cuales la influencia de la concentración de Na_2SO_3 fue muy significativa. La temperatura es, en general, la variable menos significativa sobre todo para la extracción de corteza de eucalipto para la que ni la temperatura ni sus interacciones con las demás variables independientes resultan ser significativas para prácticamente ninguna de las variables dependientes analizadas.

El análisis de las superficies de respuesta obtenidas para las variables dependientes ha permitido seleccionar las condiciones de extracción óptimas para obtener un elevado

rendimiento de extracción unido a una elevada calidad de los extractos para su aplicación a la formulación de adhesivos. A continuación se presenta separadamente para las extracciones de cáscara de castaña y para las de corteza de eucalipto el análisis de las superficies de respuesta obtenidas que nos permitirá conocer con detalle la influencia de cada variable independiente y de sus interacciones sobre las diferentes variables dependientes analizadas.

Para la cáscara de castaña, como se muestra en la Figura 4.1.6 el rendimiento de extracción (Y_1) aumenta al aumentar las concentraciones de sulfito sódico e hidróxido sódico y también al aumentar la temperatura. Sin embargo, el número de Stiasny de los extractos (Y_2) decrece al aumentar cualquiera de las tres variables independientes, aunque todos los valores obtenidos están dentro del rango indicado por Yazaki *et al.* (1993) como aceptable para el empleo de los extractos en la preparación de adhesivos (>65) (ver Figura 4.1.7). En las Figuras 4.1.6 y 4.1.7 puede observarse que operando a 90°C se obtienen rendimientos de extracción superiores al 50% con valores del número de Stiasny mayores que 84; no obstante, éste puede incrementarse considerablemente (~95) manteniendo valores del rendimiento aceptables (~30%).

Ninguna de las variables analizadas presenta una influencia significativa sobre el contenido en fenoles totales (Y_3) de los extractos de cáscara de castaña. Cabe destacar que los valores obtenidos referidos al material original comprendidos entre 10,86-33,33 g EAG/100g cáscara seca, son sensiblemente superiores a los obtenidos en el estudio preliminar 4,20-18,83 g EAG/100 g cáscara seca. Por lo que respecta al contenido en proantocianidinas de los extractos (Y_4), los altos valores encontrados confirmaron el carácter condensado de los taninos de la cáscara de castaña. Y_4 depende exclusivamente de la concentración de hidróxido sódico y los mayores valores se obtuvieron para las extracciones llevadas a cabo en ausencia de NaOH.

En las Figuras 4.1.8 y 4.1.9 se presenta la variación con las concentraciones de sulfito sódico e hidróxido sódico, a dos temperaturas seleccionadas, de los pesos moleculares medios en número (M_n , Y_5) y en peso (M_w , Y_6), respectivamente, de los extractos de cáscara de castaña, parámetros de primordial importancia para su empleo en la preparación de adhesivos. Tanto M_n como M_w aumentaron al disminuir cualquiera de las tres variables independientes analizadas. En estas condiciones, como se mencionó previamente, el número de Stiasny de los extractos aumenta mientras que el rendimiento de extracción disminuye.

Finalmente se estudió el comportamiento reológico de las disoluciones acuosas de extractos a través del análisis de los parámetros de la ley de la potencia. El índice de comportamiento de flujo (Y_7) fue menor que uno en todos los casos, lo que muestra un comportamiento pseudoplástico (Tabla 4.1.4). Éste es de gran interés para la aplicación de los extractos de taninos en la formulación de adhesivos ya que cuando el adhesivo está sujeto a estrés durante su aplicación, su viscosidad aparente disminuye permitiendo un mejor flujo. El índice de la ley de la potencia depende sólo de la concentración de NaOH y las disoluciones de extractos que presentan más desviación del carácter newtoniano son aquellas en las que se ha usado mayor cantidad de NaOH en la etapa de extracción. Ninguna de las variables estudiadas presenta una influencia significativa sobre el índice de consistencia para los extractos de cáscara de castaña.

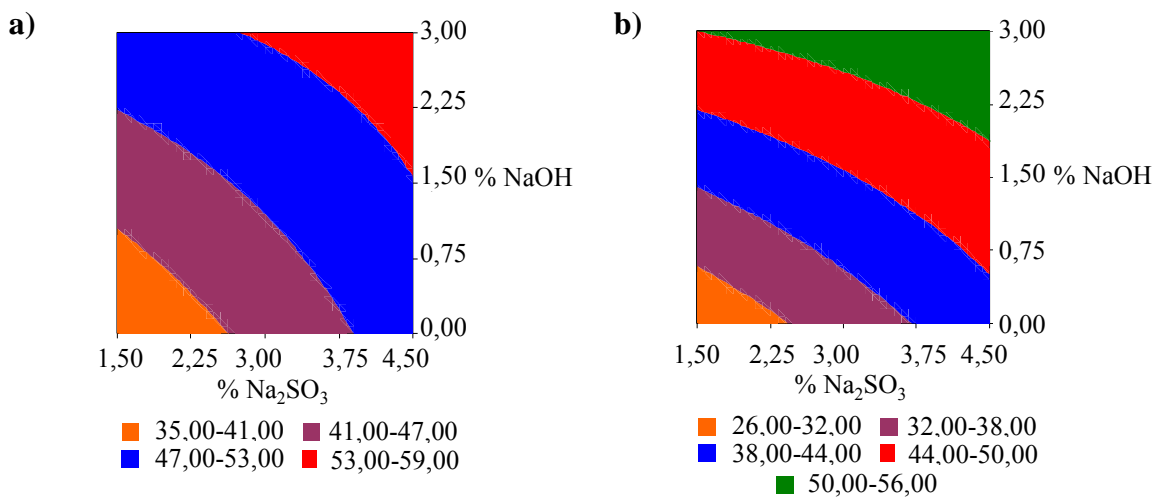


Figura 4.1.6 Superficies de respuesta para el rendimiento de extracción (Y_1) de la cáscara de castaña en función de los porcentajes de sulfito sódico e hidróxido sódico para temperaturas de a) 100°C y b) 90°C.

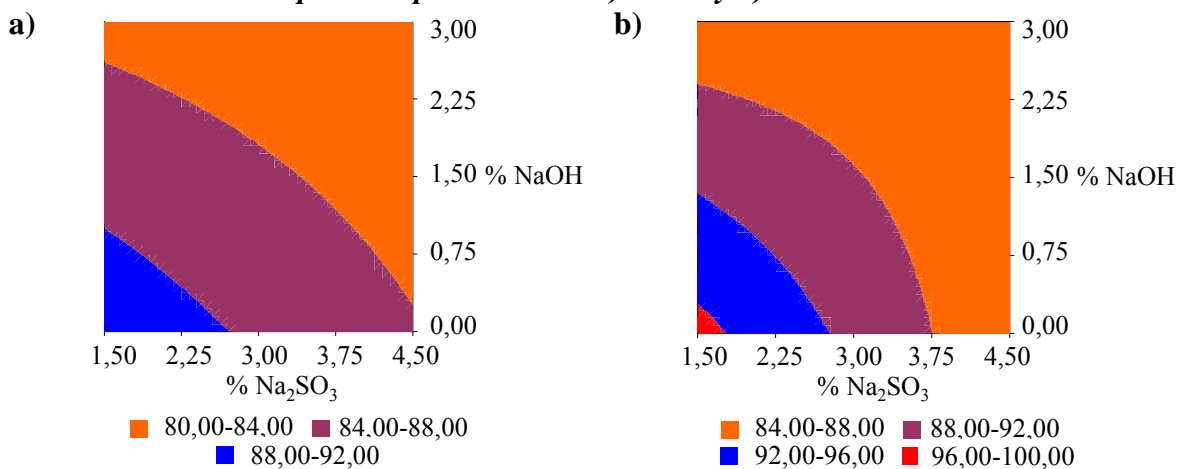


Figura 4.1.7 Superficies de respuesta para el número de Stiasny de los extractos (Y_2) de la cáscara de castaña en función de los porcentajes de sulfito sódico e hidróxido sódico para temperaturas de a) 100°C y b) 90°C

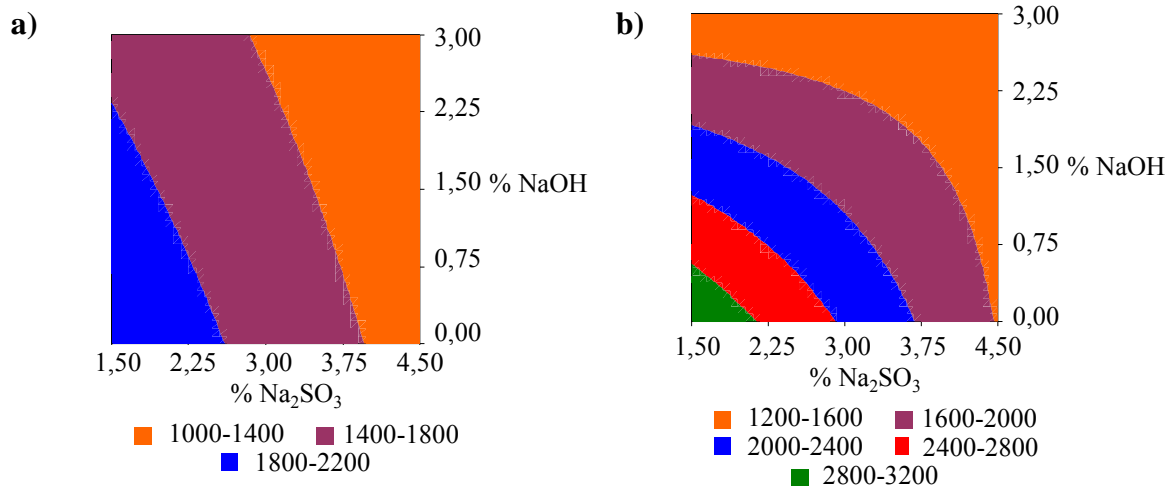


Figura 4.1.8 Superficies de respuesta para el peso molecular medio en número (Y_5) de los extractos de la cáscara de castaña en función de los porcentajes de sulfito sódico e hidróxido sódico para temperaturas de a) 100°C y b) 90°C

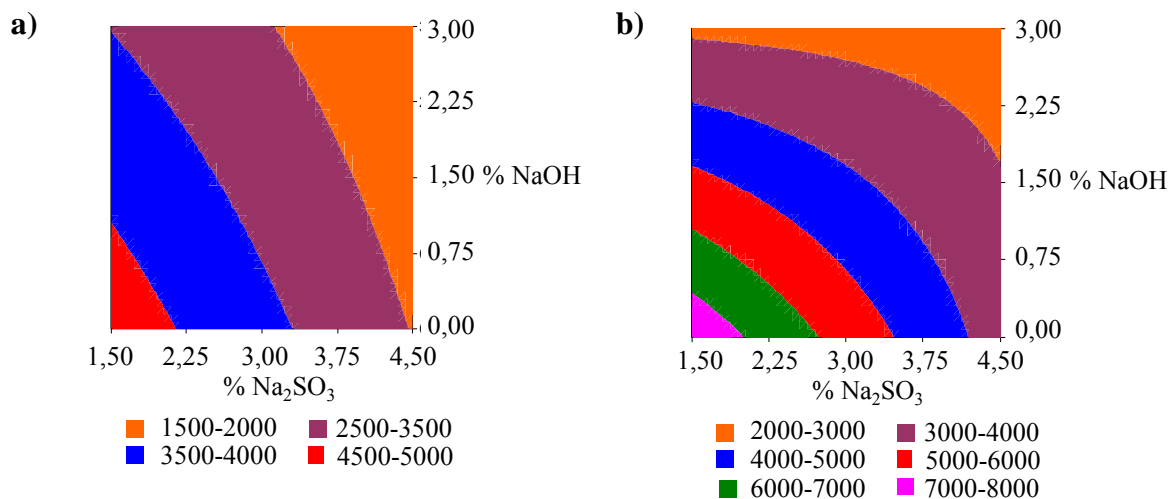


Figura 4.1.9 Superficies de respuesta para el peso molecular medio en peso (Y_6) de los extractos de la cáscara de castaña en función de los porcentajes de sulfito sódico e hidróxido sódico para temperaturas de a) 100°C y b) 90°C

En las Figuras 4.1.10 a) y 4.1.10 b) se presenta para la extracción de corteza de eucalipto la variación del rendimiento de extracción (Y_1) y del número de Stiasny (Y_2) de los extractos con las concentraciones de sulfito sódico e hidróxido sódico. Para ambas variables dependientes la temperatura es una variable no significativa. La concentración de NaOH y su interacción con la concentración de Na₂SO₃ fueron los únicos términos significativos sobre el rendimiento de extracción. El rendimiento aumenta significativamente (del 6 al 20%) al aumentar la concentración de hidróxido sódico pero es prácticamente independiente de la concentración de sulfito sódico. El

mayor rendimiento de extracción (20%) se obtuvo para la concentración de NaOH más alta (3%) y la de Na₂SO₃ más baja. El número de Stiasny, por el contrario, aumenta al disminuir la concentración de ambos álcalis. No obstante, el número de Stiasny no alcanza en ningún caso el valor mínimo señalado (65) para el empleo de los extractos en la preparación de adhesivos por lo que, como se verá posteriormente, estos extractos sólo se emplearán en combinación con los de cáscara de castaña en la formulación de adhesivos para tableros.

La variación del contenido en fenoles totales (Y_3) de los extractos (Figura 4.1.11) con las concentraciones de Na₂SO₃ y NaOH es análoga a la del número de Stiasny a la temperatura más alta ensayada (100°C) pero al reducir la temperatura la concentración de Na₂SO₃ prácticamente no afecta. En resumen, la extracción a la temperatura más alta con la concentración más baja de Na₂SO₃ y sin NaOH conduce a los mayores valores del número de Stiasny, y contenido en fenoles totales pero a un bajo rendimiento de extracción. En consecuencia se propone elegir una solución de compromiso empleando una baja concentración de NaOH (~1%) que permita aumentar el rendimiento (>10%) sin reducir mucho la calidad de los extractos.

Por lo que respecta a los pesos moleculares medios en número (M_n , Y_5) y en peso (M_w , Y_6) de los extractos de corteza de eucalipto, las Figuras 4.1.12 y 4.1.13, respectivamente, presentan su variación con las variables independientes analizadas. En general, al aumentar la concentración de álcali aumentan tanto M_n como M_w , lo que puede ser debido a la extracción de polifenoles de mayor peso molecular al aumentar la severidad del proceso de extracción. A la temperatura de extracción más alta empleada 100°C, tanto M_n como M_w dependen fundamentalmente de la concentración de NaOH (ver Figuras 4.1.12 a y 4.1.13 a). Sin embargo, cuando la temperatura se reduce a 90°C (ver Figuras 4.1.12 b y 4.1.13 b) ambas variables son significativas y las superficies de respuesta para M_n y M_w presentan un punto silla a concentraciones intermedias de NaOH y Na₂SO₃. Ambos aumentan al aumentar o reducir simultáneamente las concentraciones de NaOH y Na₂SO₃ y disminuyen para combinaciones de concentraciones alta y baja de los álcalis.

Finalmente, el comportamiento reológico de las disoluciones de extractos de corteza de eucalipto se analizó, como en el caso de los extractos de cáscara de castaña, según la ley de la potencia. El índice de comportamiento de flujo (Y_7) fue, para todas las condiciones de extracción ensayadas, inferior al encontrado para el extracto de cáscara

de castaña, dependiendo igualmente únicamente de la concentración de hidróxido sodico. Este elevado carácter pseudoplástico puede ser de gran interés, como ya se ha explicado anteriormente, en su aplicación a la preparación de adhesivos. Por lo que respecta al índice de consistencia (Y_8) de las disoluciones de extractos de eucalipto presenta valores muy superiores a los obtenidos para los extractos de la cáscara de castaña aumentando al incrementarse la concentración de NaOH y al disminuir la Na_2SO_3 en el proceso de extracción, siendo independiente de la temperatura de extracción empleada (ver Figura 4.1.14).

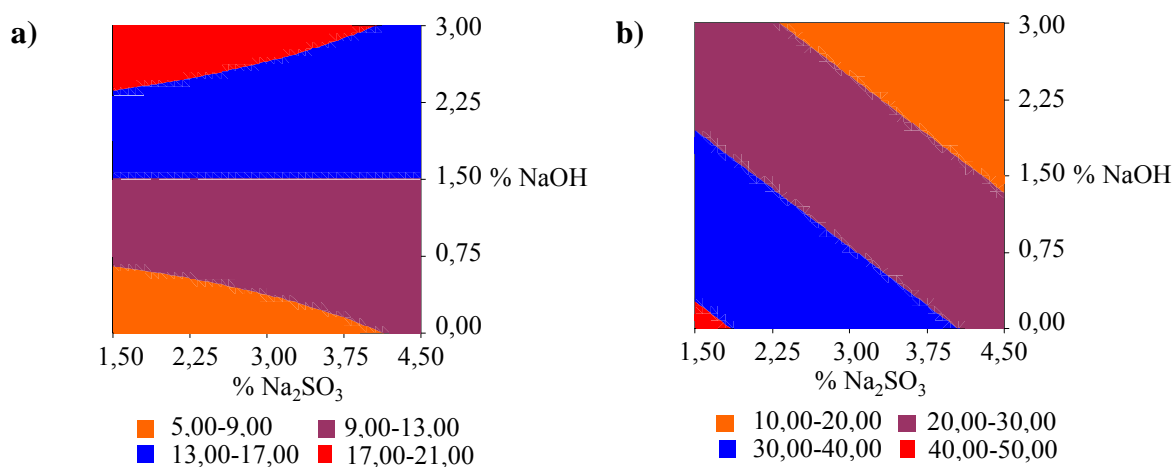


Figura 4.1.10 Superficie de respuesta para a) el rendimiento de extracción (Y_1) y b) el número de Stiasny (Y_2) de la corteza de eucalipto en función de los porcentajes de sulfito sódico e hidróxido sódico

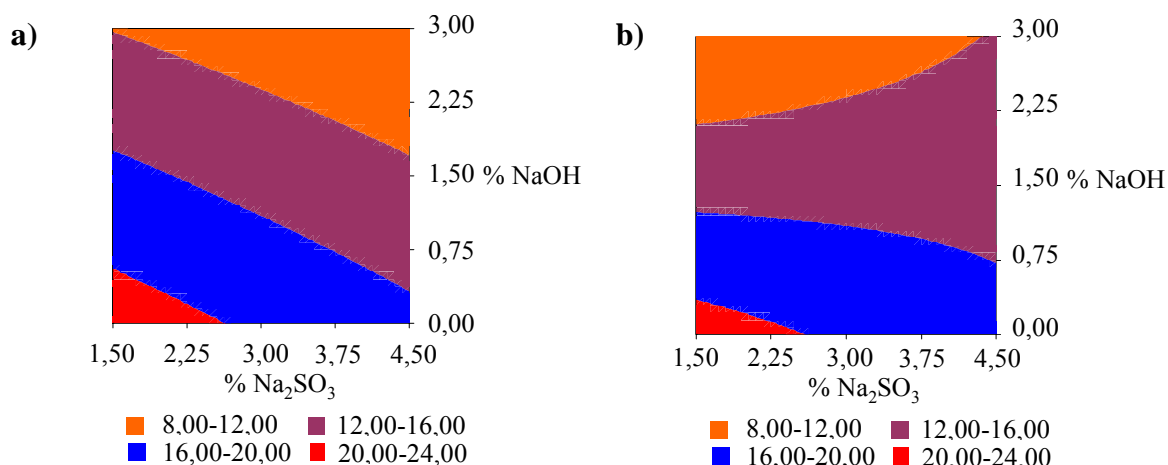


Figura 4.1.11 Superficies de respuesta para el contenido en fenoles totales (Y_3) de los extractos de la corteza de eucalipto en función de los porcentajes de sulfito sódico e hidróxido sódico para temperaturas de a) 100°C y b) 90°C

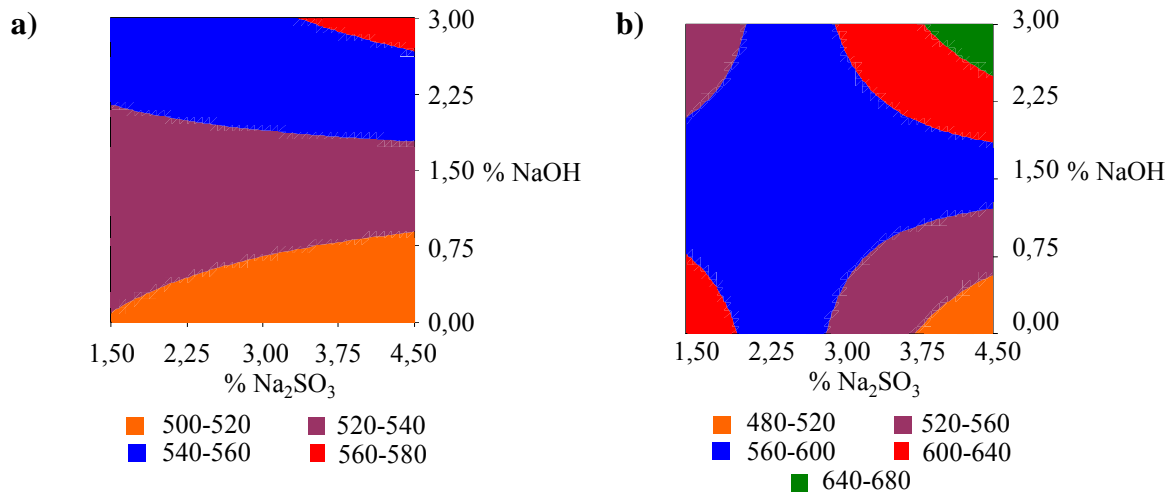


Figura 4.1.12 Superficies de respuesta para el peso molecular medio en número (Y_5) de los extractos de la corteza de eucalipto en función de los porcentajes de sulfito sódico e hidróxido sódico para temperaturas de a) 100°C y b) 90°C

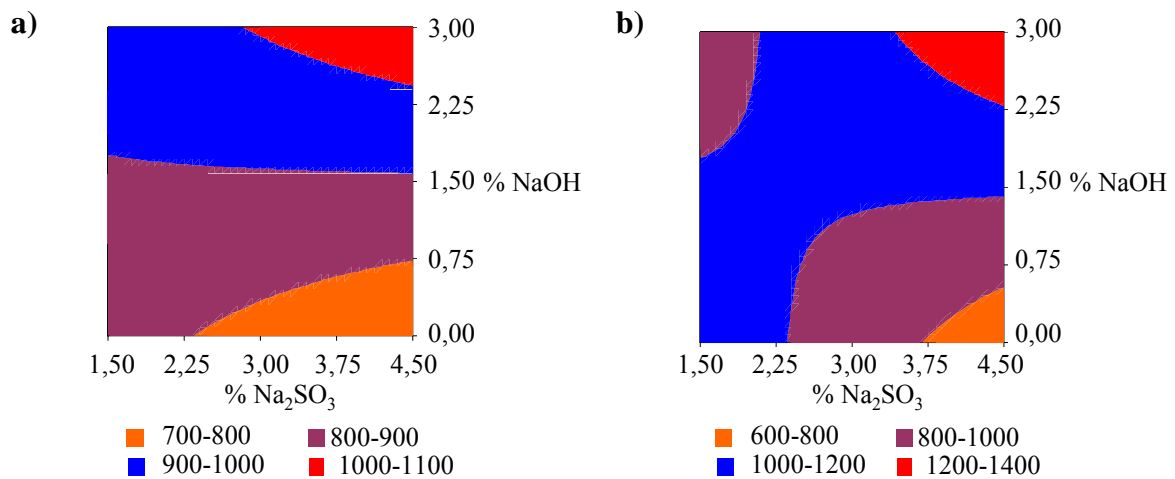


Figura 4.1.13 Superficies de respuesta para el peso molecular medio en peso (Y_6) de los extractos de la corteza de eucalipto en función de los porcentajes de sulfito sódico e hidróxido sódico para temperaturas de a) 100°C y b) 90°C

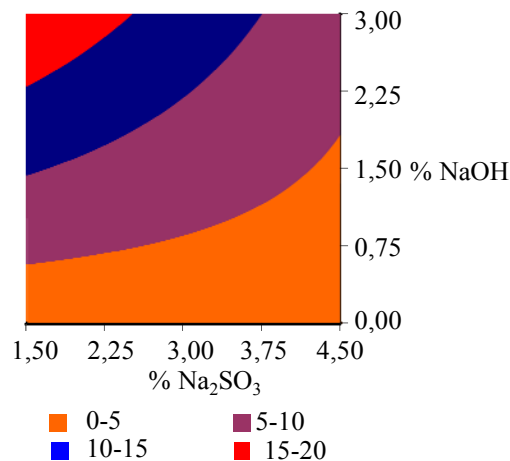


Figura 4.1.14 Superficie de respuesta para el índice de consistencia (Y_8) de los extractos de la corteza de eucalipto en función de los porcentajes de sulfito sódico e hidróxido sódico

En el estudio preliminar de las condiciones de extracción (Apartado 4.1.1) se encontró una relación lineal entre el contenido en fenoles totales y el número de Stiasny de los extractos. En la Figura 4.1.15 se presenta la relación lineal del estudio preliminar (EP) junto con la obtenida al incorporar los datos del diseño factorial (DF), encontrándose que no se han producido variaciones muy significativas. Por otra parte, se observa que el ajuste es más satisfactorio para los extractos de corteza de eucalipto.

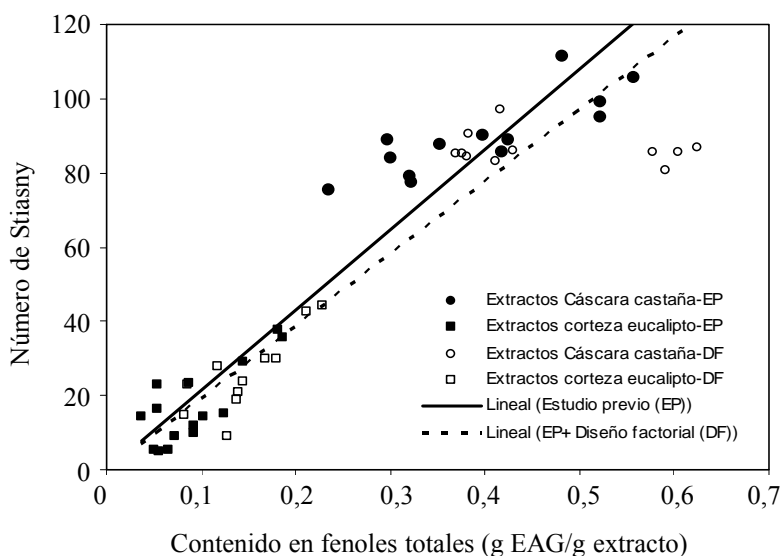


Figura 4.1.15 Relación entre el número de Stiasny y el contenido en fenoles totales de los extractos de cáscara de castaña y corteza de eucalipto

Analizando de forma conjunta los resultados obtenidos para las todas las variables dependientes consideradas en el diseño experimental, se han seleccionado cómo óptimas las siguientes condiciones para la extracción de cáscara de castaña: 1,5% de Na_2SO_3 , 0,75% de NaOH y una temperatura de 90°C (extracto EXCC1). Dichas condiciones óptimas suponen una solución de compromiso para obtener no sólo extractos con propiedades adecuadas para su empleo en la preparación de adhesivos sino también un rendimiento de extracción aceptable. En el caso de la corteza de eucalipto, ya hemos mencionado que los extractos no alcanzan en ningún caso el mínimo número de Stiasny necesario para su empleo en adhesivos. No obstante, la corteza de eucalipto se ha extraído también en las condiciones seleccionadas como óptimas para la cáscara de castaña (extracto EXCE), ya que se ha planteado el aprovechamiento de dicho extracto mezclado con el de cáscara de castaña EXCC1, para

analizar el efecto de la combinación de taninos de carácter hidrolizable (corteza de eucalipto) y condensados (cáscara de castaña) en las propiedades del adhesivo resultante.

Adicionalmente, se ha seleccionado un segundo extracto de cáscara de castaña, el obtenido operando bajo las condiciones de operación más drásticas de concentración de álcali y temperatura (experimento 8 del diseño experimental), con objeto de analizar la influencia de las propiedades estudiadas del extracto, sobre el adhesivo preparado y sobre la calidad de los tableros fabricados con él. Este extracto se denominará en lo sucesivo EXCC2.

Finalmente, se ha realizado también la extracción de otro residuo lignocelulósico, el erizo de la castaña, cuya extracción no ha sido objeto de estudio en este trabajo, bajo las condiciones seleccionadas como óptimas para la cáscara (extracto EXEC). La finalidad, como en el caso de los extractos de corteza de eucalipto, es estudiar su posible combinación con los de cáscara de castaña en la formulación de adhesivos, teniendo en cuenta el carácter hidrolizable de los primeros (Vázquez *et al.*, 2009a) frente al condensado de los últimos.

Todos los extractos seleccionados para su empleo en la preparación de adhesivos fueron caracterizados y el rendimiento de extracción obtenido junto con algunas propiedades de los extractos se muestra en la Tabla 4.1.8.

Tabla 4.1.8 Caracterización de los extractos utilizados en la formulación de los adhesivos empleados en la elaboración de los tableros de partículas

Extracto	Na ₂ SO ₃ (%)	NaOH (%)	Temp. (°C)	Rendimiento extracción (%)		Número Stiasny		Fenoles Totales (g EAG/ 100 g de extracto)
				Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	
EXCC1	1,5	0,75	90	33,18	29,24	94,26	88,25	48,45
EXCE	1,5	0,75	90	9,45	7,09	37,13	30,53	21,23
EXEC	1,5	0,75	90	N.D.	21,60	N.D.	14,56	N.D.
EXCC2	4,5	3	100	56,4	56,4	80,50	80,50	59,1

Cal.: Valores calculados; Exp.: Valores experimentales; N.D: No determinado

4.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS EXTRACTOS DE CÁSCARA DE CASTAÑA Y DE CORTEZA DE EUCALIPTO

4.2.1 Comparación de extractos acuosos de cáscara de castaña y de corteza de eucalipto

Análisis por espectroscopía FTIR

En las Figuras 4.2.1 y 4.2.2 se presentan los espectros FTIR de la cáscara de castaña y de la corteza de eucalipto y los correspondientes a sus extractos acuosos, respectivamente. La asignación de las bandas se ha realizado según Ajourng y Breese, (1998) y Lee y Lan, (2006).

Al comparar los espectros de los dos materiales (Figura 4.2.1) se observan diferencias en la intensidad de algunas de las bandas características de grupos funcionales, lo que pone de manifiesto su diferente composición química. Así, las bandas a 900 y 1000-1200 cm^{-1} , de mayor intensidad para la corteza de eucalipto, indican su mayor contenido en carbohidratos (62,5% frente a los 33,8% b.s. de azúcares totales de la cáscara de castaña, Tabla 1.2.1). Las bandas entre 2920 y 2942 cm^{-1} debidas a la vibración de tensión de los enlaces C-H en grupos metilo y metileno de hidrocarburos alifáticos, y a 1706-1720 cm^{-1} , debidas a grupos carbonilo de ácidos alifáticos saturados dimerizados, son también más intensas para la corteza de eucalipto. Por otra parte, se encuentra que la intensidad de las bandas atribuidas a compuestos fenólicos, que aparecen entre 1450 y 1650 cm^{-1} , correspondientes a la vibración de tensión del anillo aromático, son similares para ambos materiales, mientras que las bandas entre 1330 y 1420 cm^{-1} , debidas a la deformación en el plano de O-H son menos intensas para la cáscara de castaña. No se ha considerado la banda correspondiente a vibraciones de tensión de grupos -OH enlazados intermolecularmente (a 3400 cm^{-1}) debido a la interferencia del agua que contienen las muestras.

Al observar los espectros de los extractos (Figura 4.2.2) se encuentra que la intensidad de las bandas correspondientes a los carbohidratos se reduce significativamente respecto a las de los materiales originales, lo que indica que la extracción de éstos ha sido baja. También disminuyen las intensidades de las bandas

correspondientes a los intervalos $2920-2942\text{ cm}^{-1}$ y $1706-1720\text{ cm}^{-1}$, especialmente ésta última que llega casi a desaparecer en el extracto de la corteza de eucalipto. Por otra parte, los cambios más significativos se producen en la zona del espectro correspondiente a las bandas asociadas con los compuestos fenólicos. Así, las bandas entre 1450 y 1650 cm^{-1} y entre 1330 y 1420 cm^{-1} experimentan un aumento de intensidad significativo, siendo mayor para los extractos de la cáscara de castaña. Esto confirma que estos extractos tienen un mayor contenido en compuestos fenólicos que los de la corteza de eucalipto, tal y como se explicó en el Apartado 4.1.

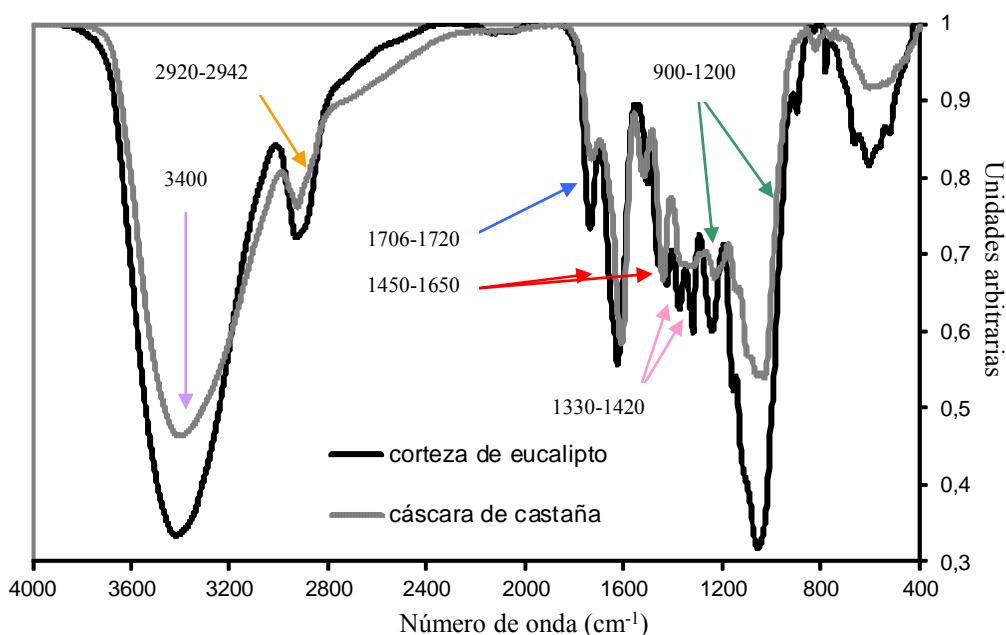


Figura 4.2.1 Espectros FTIR de la corteza de eucalipto y de la cáscara de castaña

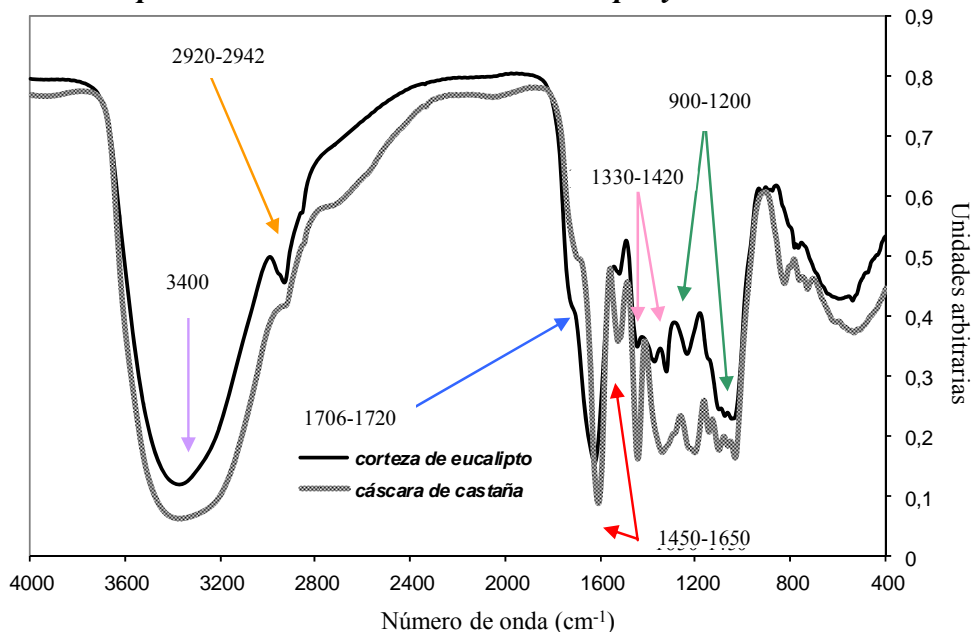
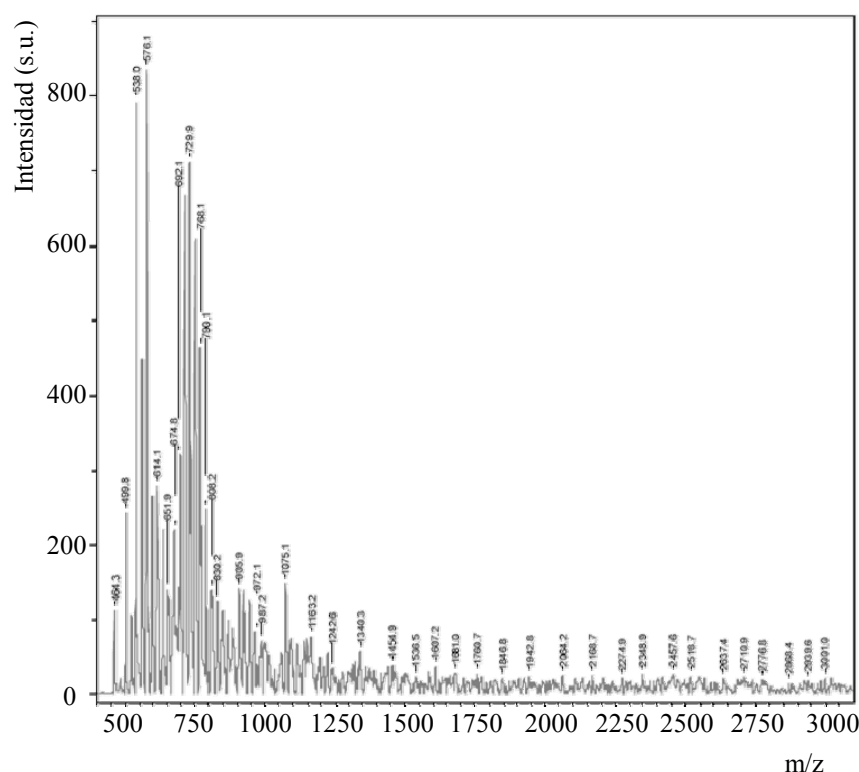


Figura 4.2.2 Espectros FTIR de los extractos en agua de la corteza de eucalipto y de la cáscara de castaña

Análisis por espectrometría MALDI-TOF

La técnica MALDI-TOF permite el análisis de biomoléculas (biopolímeros como las proteínas, los péptidos y los azúcares) y moléculas orgánicas de elevado peso molecular (como los polímeros, los dendrímeros y otras macromoléculas) que tienden a hacerse frágiles y fragmentarse cuando son ionizadas por los métodos convencionales de espectrometría de masas. Los iones moleculares monocargados (m/z con $z=1$) se producen casi exclusivamente estables, sin inducirse su fragmentación (cada señal observada corresponde, en principio, al ion molecular de una especie química), por lo que permite analizar mezclas de compuestos y realizar un mapeo de dichas mezclas. Así, se han caracterizado los polifenoles presentes en los extractos acuosos de cáscara de castaña y de corteza de eucalipto sin recurrir a una etapa de purificación previa que pudiese alterar su estructura.

En las Figuras 4.2.3 y 4.2.4 se presentan el espectro de masas MALDI-TOF del extracto acuoso de la corteza de eucalipto (extraído con agua a 90°C , Tabla 3.2.1) y los detalles del mismo correspondientes al rango 400-1100 Da, respectivamente.



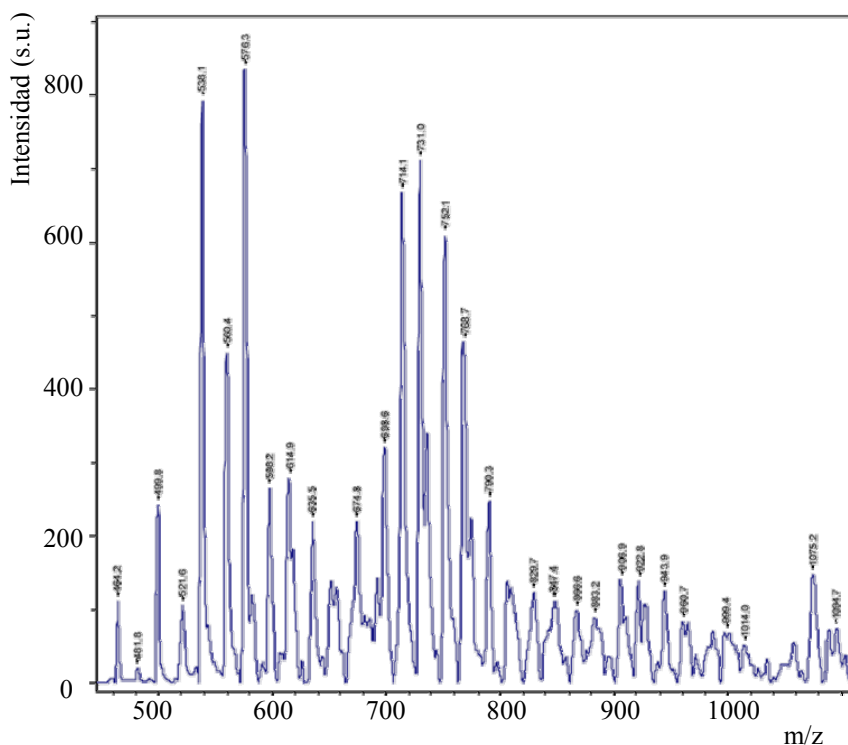


Figura 4.2.4 Detalles del rango 400-1100 Da del espectro de masas MALDI-TOF del extracto acuoso de corteza de eucalipto obtenido a 90°C

En general, se observa la presencia de cadenas de ésteres con grupos poligaloilos que se extienden hasta 2331,1 Da, y una serie de picos con un incremento de masa de 152 Da, que es característico de la estructura de taninos poligálicos, es decir, taninos que tienen moléculas de glucosa en las que los grupos funcionales hidroxílicos se han sustituido por grupos galoilo (o moléculas de ácido gálico) (Figura 4.2.5, Pasch y Pizzi, 2002):

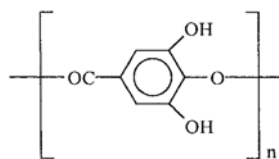


Figura 4.2.5 Unidad monomérica característica de taninos poligálicos

La presencia de esta unidad repetitiva también se ha puesto de manifiesto al aplicar el paquete informático Biotools para analizar el espectro, el cual permite determinar no sólo la unidad monomérica principal del polímero (Figura 4.2.6) sino también relacionar el espectro con la distribución de pesos moleculares de la muestra (pesos moleculares en número (Mn) y peso (Mw) y polidispersidad (D)), Figura 4.2.6).

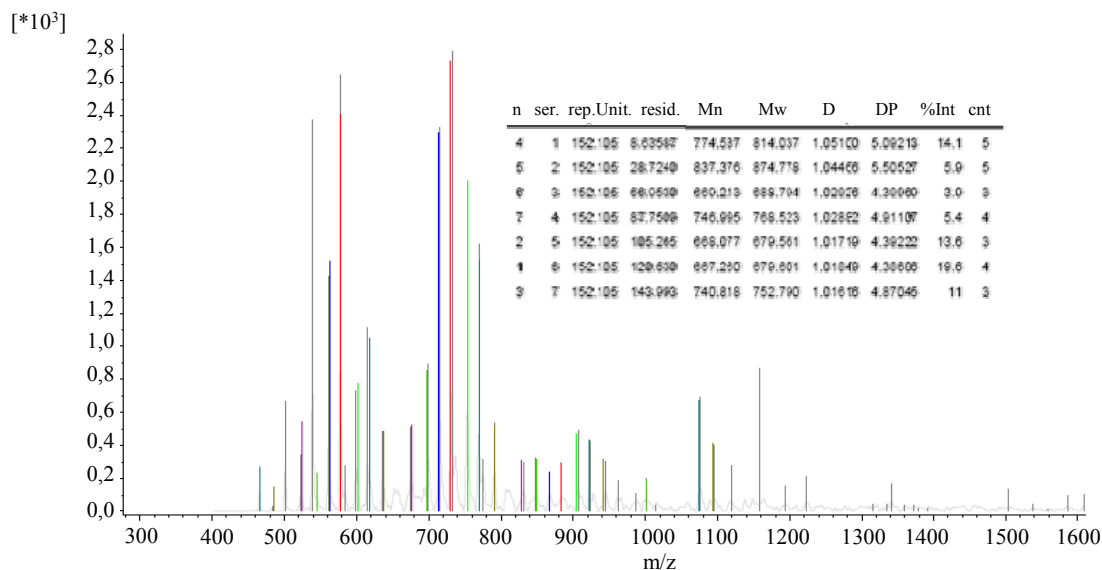


Figura 4.2.6 Identificación de la unidad monomérica repetitiva y determinación de la distribución de pesos moleculares del extracto acuoso de la corteza de eucalipto

En la Tabla 4.2.1 se resumen las series principales de picos de iones observados en el espectro, cuya asignación se ha realizado según el procedimiento seguido por Xiang *et al.*, (2007) para taninos gálicos. Los pesos moleculares esperados de los aductos $[M + Na^+]$ (Tabla 4.2.1) se calcularon según la ecuación:

$$m/z [M + Na^+] = 23,0 + 180,1 + 152,0 \cdot n \quad (4.2.1)$$

donde $m/z = 23,0$ corresponde al peso atómico del Na^+ en el aducto $[M + Na]^+$, $m/z = 180,1$ corresponde al peso molecular de una unidad de glucosa, $m/z = 152,0$ al del grupo galoilo y n es el número de grupos galoilo que esterifican la unidad de glucosa. Es importante tener en cuenta que al añadir $NaCl$ a la matriz como reactivo para que se produzca la ionización, es necesario considerar el valor del peso atómico del ión Na^+ en el cálculo.

Tabla 4.2.1 Series de picos observados en el espectro MALDI-TOF del extracto acuoso de la corteza de eucalipto y valores de las masas moleculares calculadas para las estructuras asignadas

Gn*	Calculado		Observado				
	[M + Na] ⁺	[M + Na] ⁺	[M + 2Na-H] ⁺	[M + 3Na-2H] ⁺	[M + 4Na-3H] ⁺	[M-OH] ⁺	[M-OH+ Na-JH] ⁺
G1	355,1	N**	N	N	N	N	N
G2	507,1	499,8	521,7	N	576,1	464,3	482,0
G3	659,1	653,8	674,8	698,5	729,9	614,1	635,7
G4	811,1	808,2	830,2	857,4	883,8	768,1	790,1
G5	963,1	965,1	987,2	1000,1	1034,5	921,7	944,2
G6	1115,1	1117,4	1137,0	1163,2	1181,4	1075,1	1095,3
G7	1267,1	1268,0	N	1314,6	1333,9	1223,4	1250,8
G8	1419,1	1417,4	1439,9	1462,9	1482,3	1378,1	1403,3
G9	1571,1	1571,4	N	1607,2	1634,5	1536,5	1557,0
G10	1723,1	1722,7	1746,2	1760,7	1789,5	1681,0	1710,0
G11	1875,1	1870,7	1888,1	1920,7	1942,8	N	1846,8
G12	2027,1	2029	N	N	N	1990,0	2006,9
G13	2179,1	N	2196,5	N	2242	2132,9	2168,7
G14	2331,1	N	2348,9	2375,0	2404	2287,9	N

*Gn corresponde a moléculas de poligaloiloglucosa, las cuales constan de una molécula de glucosa y n grupos galoilo

**N corresponde a los picos que no se han observado

A pesar de que los extractos acuosos de la corteza de eucalipto son una mezcla compleja de origen natural y que existieron ciertas limitaciones en la aplicación de la técnica MALDI-TOF a estos extractos, debido a la utilización de un calibrado universal para péptidos y a que los valores del peso molecular eran próximos al límite inferior de operatividad del equipo, los valores calculados y observados experimentalmente (Tabla 4.2.1) fueron próximos entre sí y similares a los encontrados para el mismo tipo de taninos de otros materiales (Pasch y Pizzi, 2002; Xiang *et al.*, 2007).

En general, se puede decir que los extractos estudiados contienen unidades de poligaloilglucosa (G_1 - G_{14}), de las cuales las que se encuentran mayoritariamente son la di- (482-576 Da), tri- (614-730 Da) y tetra-galoililo glucosas (760-880 Da). Además de la serie de iones cuasimoleculares $[M+2Na-H]^+$, $[M+3Na-2H]^+$ y $[M+4Na-3H]^+$, existe otra serie de picos correspondiente a los iones generados por pérdida de un grupo hidroxilo de las unidades de poligaloilglucosa $[M-OH]^+$ y a iones de aductos complejos $[M-OH+Na-H]^+$ cuyos pesos moleculares son 18 Da menores que aquéllos calculados para los aductos $[M+Na]^+$. El segundo pico más intenso del espectro, correspondiente a 538,1 Da, se asigna a moléculas de di-galoiloglucosa cationizadas con tres átomos de Na y que han perdido un $-OH$. Finalmente, teniendo en cuenta la distribución de picos observada, se puede decir que el extracto acuoso de la corteza de eucalipto tiene una estructura similar al ácido tánico comercial que se presenta en la Figura 4.2.7.

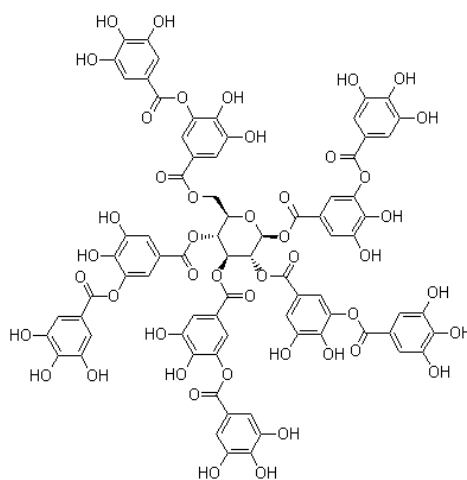


Figura 4.2.7 Estructura molecular del ácido tánico

En la Figura 4.2.8 se presenta el espectro MALDI-TOF del extracto acuoso de la cáscara de castaña obtenido a 100°C (Tabla 3.2.1). En este caso, a diferencia de lo encontrado para el extracto de la corteza de eucalipto, no aparece una única unidad repetitiva, por lo que no fue posible utilizar el programa Biotools para su análisis.

La Tabla 4.2.2 resume los valores de m/z correspondientes a los aductos del ion sodio de los diferentes oligómeros presentes en el extracto, y los calculados por combinación de las masas de las unidades repetitivas de los principales monómeros de los taninos condensados, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$m/z[M + Na^+] = 23,0(Na) + 2,0(\text{grupos finales}, H) + 288,3A + 304,3B + 440,4C + (262 \text{ o } 263)(D/2) + 272,3F + 180S \quad (4.2.2)$$

donde A, B y C representan los tres principales monómeros de flavonoides (Figura 4.2.9) catequina/epicatequina (A), epigalocatequina (B) y epicatequin-galato (C), respectivamente, F es la Fisetinidina (Figura 4.2.10), y D es el número de estructuras dimeras de fisetinidina que han perdido un grupo hidroxilo (Figura 4.2.10), y S representa el número de azúcares adheridos a la estructura del flavonoide.

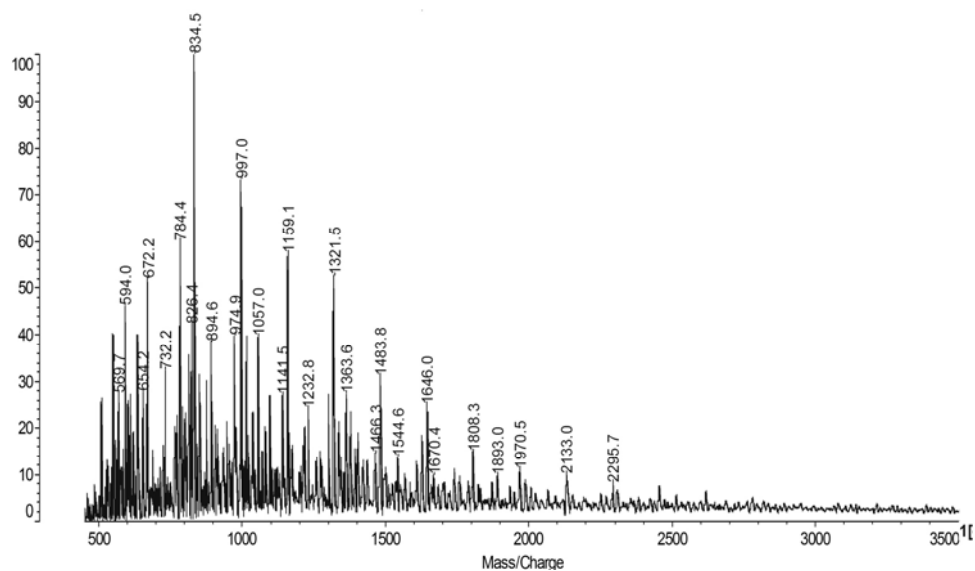


Figura 4.2.8 Espectro de masas MALDI-TOF del extracto acuoso de cáscara de castaña obtenido a 100°C

Tabla 4.2.2 Serie de picos observados en el espectro MALDI-TOF del extracto acuoso de cáscara de castaña y valores de las masas moleculares calculadas para las estructuras asignadas

M+Na ⁺ (exp.) Da	M+Na ⁺ (calc.)	Intensidad del pico (%)	Tipo de Unidad monomérica					
			A 290,3	B 306,3	C 442,4	D/2 264/265	F/E 274,3	S 180
511,0	509,3	26	--	1	--	--	--	1
672,2	673,3	52	1	--	--	--	--	2
834,5	841,9	100	--	--	--	--	3	--
974,9	977,6	40	1	1	--	--	--	2
1159,1	1157,6	60	1	1	--	--	--	3
1321,5	1326,2	54	--	1	--	--	3	1
1483,8	1477,9	32	--	3	--	--	--	3
1646,0	1641,9	28	1	2	--	--	--	4
1808,3	1810,5	16	--	2	--	--	3	2
1893,0	1893,9	10	--	--	--	4	3	--
1970,5	1978,2	15	--	4(+1×O)	--	--	--	4
2133,0	2126,2	14	1	3	--	--	--	5
2295,7	2299,8	10	--	3	--	--	3	3
2455,0	2446,5	5	--	5	--	--	--	5

Se verifica la presencia de taninos condensados, lo que confirma los resultados obtenidos en el análisis del número de Stiasny y del contenido en proantocianidinas de estos extractos (Apartado 4.1).

De los tres principales monómeros de flavonoides (Figura 4.2.9), esto es, la catequina/epicatequina (A), epigalocatequina (B) y epicatequin-galato (C), con pesos moleculares de 290,3 Da, 306,3 Da y 442,4 Da, respectivamente, la unidad repetida en los extractos acuosos de cáscara de castaña es la epigalocatequina (Tabla 4.2.2). También se observa la presencia de dos estructuras repetitivas con un peso molecular de 274,3 Da (Figura 4.2.10): la fisetinidina, que tiene la misma estructura que la catequina pero sin un grupo hidroxilo en el carbono C5 del anillo A, y la estructura E, que resulta de la pérdida del grupo gálico de la estructura de epicatequin-galato, y de la estructura D con un peso molecular de 528,0-529,8 Da, que fue identificada previamente por Navarrete *et al.*, 2010 en los extractos de pino marítimo, y que consiste en un dímero de la fisetinidina (o estructura E) que ha perdido un grupo hidroxilo en el C3' de uno de los dos anillos B. Finalmente, se encuentran residuos de monosacáridos (S, 180 Da), generalmente, ramnosa, que es habitual en los taninos extraídos sólo con agua unidos por un enlace éter al oxígeno del C3 del heterociclo del tanino. Así, en el espectro se observa una serie de picos separados entre sí por ≈ 486 Da, siendo las series dominantes

a 834,5, 1321,5, 1808,3 y 2295,7 Da compuestas por estructuras de fisetinidina (o estructura E) unidas con unidades tipo B y residuos de azúcares. El resto de las series presentes con picos dominantes indica la presencia de la misma unidad repetitiva, tipo A (catequina/ epicatequina) (Tabla 4.2.2).

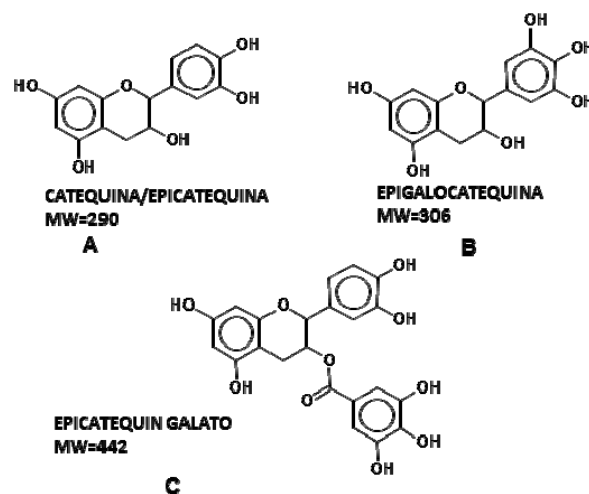


Figura 4.2.9 Principales estructuras de los flavonoides

Análisis por espectrometría de masas RP-HPLC-ESI-TOF

Los extractos acuosos de ambos materiales se caracterizaron mediante la técnica de HPLC-ESI-TOF en fase reversa para identificar los componentes monoméricos de bajo peso molecular presentes en los mismos y los cromatogramas resultantes se analizaron mediante el método BP (*base peak*).

En la Figura 4.2.11 se presenta el cromatograma obtenido del extracto acuoso de la corteza de eucalipto en el que los picos presentes se asignaron según la Tabla 4.2.3. Así, las principales estructuras monoméricas presentes son la quercetina-3-o-ramnósido, las mono- y di-galoil glucosas, el ácido elágico y la isorharmetina, con catequina y epicatequina en menor cantidad.

La Figura 4.2.12 muestra el cromatograma obtenido para el extracto acuoso de la cáscara de castaña. Del análisis realizado según la asignación de picos en la Tabla 4.2.4 se encontró que los principales constituyentes monoméricos son la catequina/epicatequina, la galocatequina/epigalocatequina, la dicatequina y la estructura

D observada por Navarrete *et al.*, (2010) en los extractos de corteza de pino. También aparecen fragmentos de taninos hidrolizables como galoil-glucosas y ácido elágico.

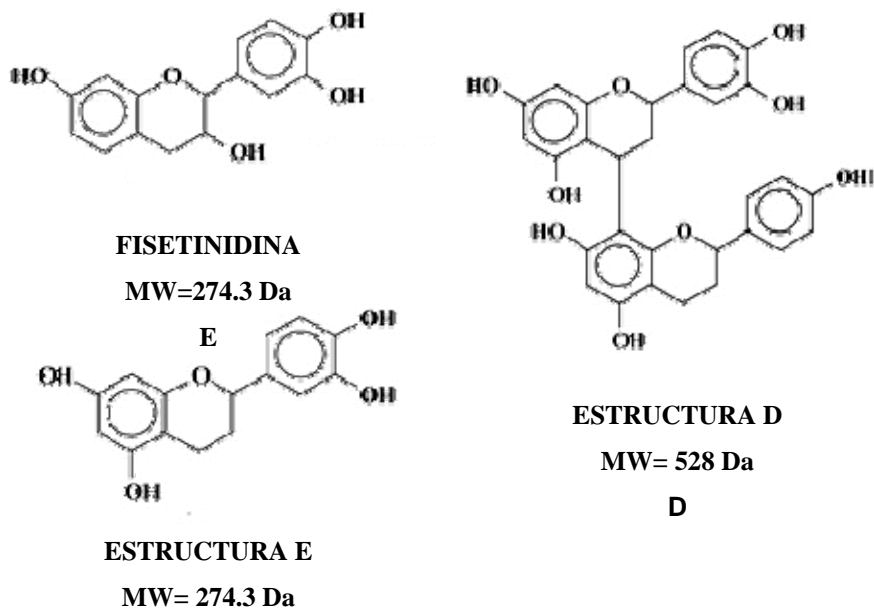


Figura 4.2.10 Estructura de fisetinidina y estructuras D y E

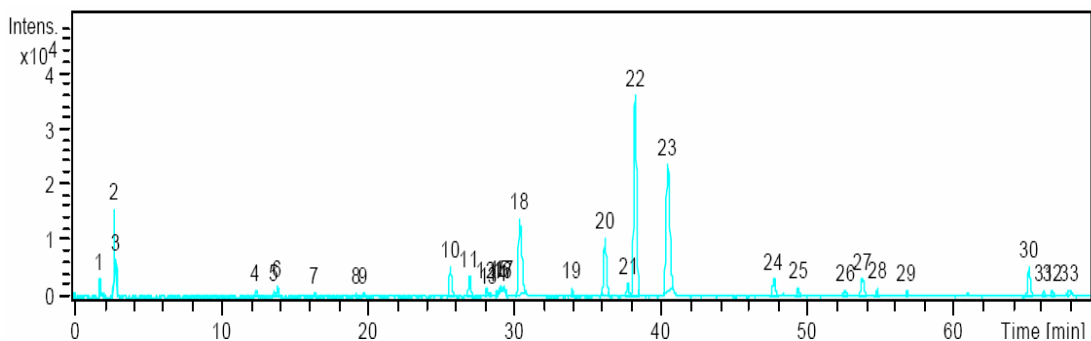


Figura 4.2.11 Cromatograma HPLC-ESI-TOF del extracto acuoso de corteza de eucalipto

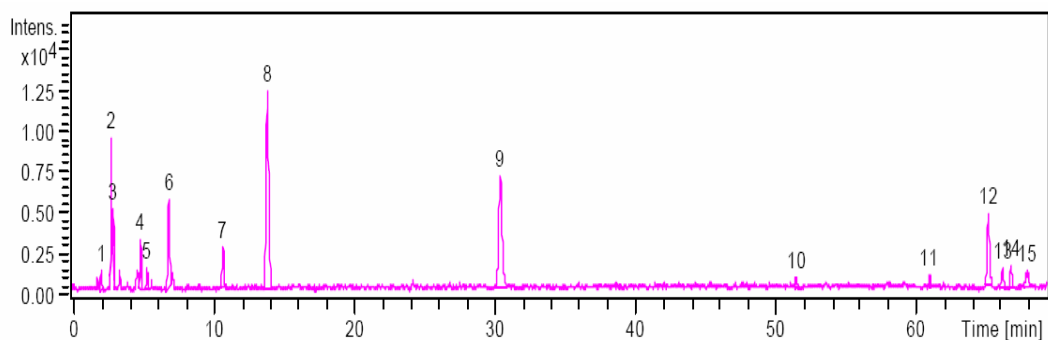


Figura 4.2.12 Cromatograma HPLC-ESI-TOF del extracto acuoso de la cáscara de castaña

Tabla 4.2.3 Identificación de los monómeros presentes en el extracto acuoso de corteza de eucalipto

Pico	TR (min)	Area/100	Compuestos identificados	Peso molecular (fragmentos)	Identificación
2	2,8	407,35	Mono-, di-, tri-galoil-Glucosa	331,08;481,07; 631,07	Std
3	2,9	143,48	Mono-, di-galoil-Glucosa	331,08;481,07	Std
5	13,7	62,69	Di-galoil-glucosa	483,13	MZ
6	14,0	147,72	Catequina	289,08	Std
9	19,8	45,21	Epicatequina	289,08	Std
18	30,4	1947,39	Ácido elágico	301,01	Std
20	36,1	1154,01	Quercetina-3-o- ramnósido e Isorharmetina	315,02;447,07	Std
21	37,7	170,14	Quercetina-3-o- ramnósido e Isorharmetina	315,02;447,07	Std
22	38,2	4801,86	Isorharmetina	315,02;461,08	Std
23	40,4	3659,19	Isorharmetina	300,00;315,02	Std

TR: tiempo de retención, MZ: picos identificados por su peso molecular, Std: Picos identificados con los patrones.

Tabla 4.2.4 Identificación de los monómeros presentes en el extracto acuoso de cáscara de castaña

Pico	TR (min)	Area/100	Compuestos Identificados	Peso molecular (fragmentos)	Identificación
2	2,8	28,326	Galoil, digaloil, y trigaloil-glucosa	337,12; 481,07	Std
3	2,9	14,282	Galoil, digaloil, y glucosa	331,07	Std
4	4,9	20,317	Isorharmetina	317,1	MZ
5	5,4	8,782	Prorobinetidina+Prodelfinidina	593,14	MZ
6	6,9	47,614	Galocatequina	305,07	Std
7	10,8	21,071	di-epicatequina	425,1	Std
8	13,9	144,164	Catequina y dicatequina	289,08	Std
9	30,4	104,582	Ácido Elágico	301	Std
11	60,8	3,139	Disacárido	328,03; 343,05	MZ
13	65,9	10,064	Estructura D*	263,17; 293,18; 307,16	MZ

TR: tiempo de retención, MZ: picos identificados por su peso molecular, Std: Picos identificados con los patrones, *Fragmento de la estructura D observada por Navarrete *et al.*, (2010)

Análisis por RMN-¹³C

La técnica de RMN-¹³C permite obtener, de forma simple y directa, características estructurales y propiedades importantes para la aplicación de las disoluciones de taninos como adhesivos, esto es:

- 1) La proporción de unidades de profisetinidina-prorobitenidina respecto a las de catequina-epicatequina presentes en la estructura del flavonoide.
- 2) El grado de polimerización del flavonoide.
- 3) La cantidad de estructuras heterocíclicas abiertas presentes.
- 4) El grado de ramificación de las estructuras.
- 5) La proporción de unidades de pirogalol respecto a las de catecol en el anillo B presentes en la unidad repetitiva del flavonoide.

En la Figura 4.2.13 se muestra el espectro de RMN-¹³C del extracto acuoso de la cáscara de castaña, La asignación de las bandas (Tabla 4.2.5) se realizó según los estudios realizados por Pizzi, (1994) de la catequina pura y de taninos de quebracho, de mimosa y de nuez de pacana.

El espectro presenta las señales típicas de los taninos condensados: la banda a 154 ppm, debida a los carbonos C5 y C7 de la unidad flavonoide, unidos a grupos fenólicos –OH y al C9 del anillo A; las bandas típicas de unidades de procianidina a 120 ppm del C6', a 116 ppm del C2' y C5' y a 144 ppm del C3' y C4' (Zhang y Lin, 2008); la banda a 131 ppm del C1'; la banda a 85 ppm del C2; la banda a 104 ppm del C10; y la banda ancha centrada en 105 ppm de los enlaces C4-C8 y una pequeña contribución de los enlaces C4-C6 (Newman y Porter, 1992); la banda de los carbonos sin reaccionar C6, C8 y C10 a 97 ppm (Waver *et al.*, 2006) y la banda del C3 a 72 ppm que puede corresponder a carbonos C3 situados en el interior de la cadena polimérica y en extremos superiores de las posiciones finales de la misma, como ha sido encontrado por otros autores (Lorenz y Preston, 2002).

No se detectaron picos en la zona de 170-180 ppm lo que indica que no hay residuos de ácido gálico unidos al carbono C3 del anillo heterocíclico de la estructura de flavonoide.

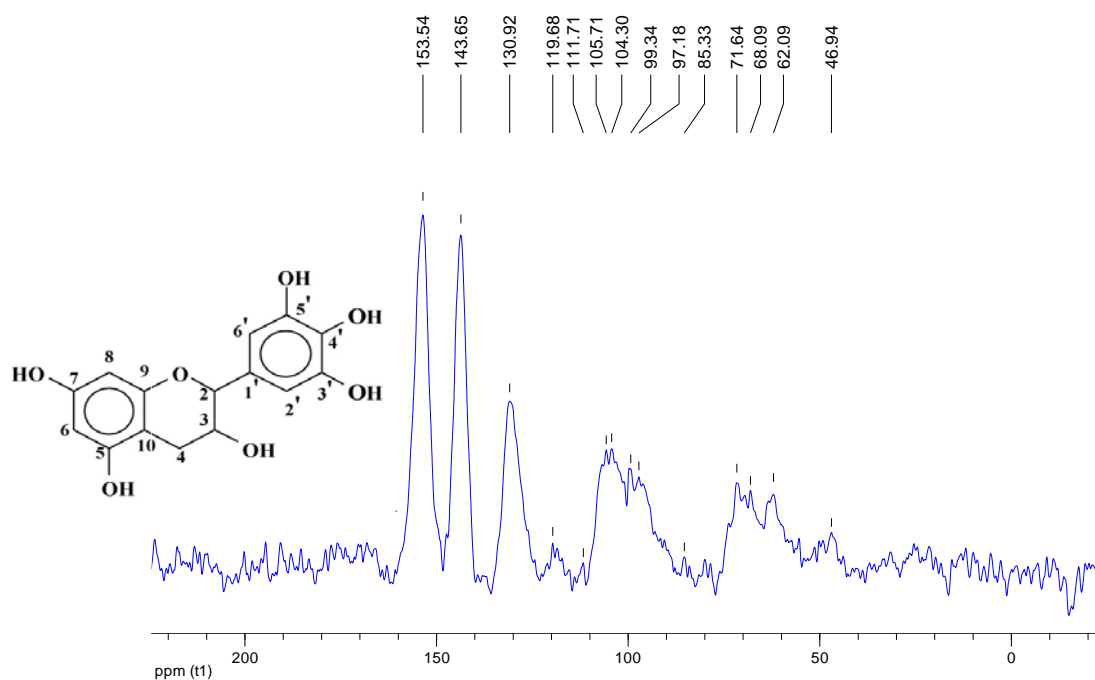


Figura 4.2.13 Espectro CP MAS RMN- ^{13}C del extracto acuoso de cáscara de castaña

La baja intensidad de la banda del C4 libre (a 27-28 ppm) confirma también la presencia de los enlaces interflavonoides, y de oligómeros de elevado peso molecular que se habían encontrado en el espectro de MALDI-TOF (Figura 4.2.8). Esto no es suficiente para saber si las unidades del extracto acuoso de cáscara de castaña están mayoritariamente unidas por enlaces 4-8 o 4-6. La aparente predominancia de unidades repetitivas de elevado peso molecular parece indicar que el extracto acuoso de la cáscara de castaña está mayoritariamente compuesto por procianidinas y prodelfinidinas. La abundancia de estas unidades repetitivas de elevado peso molecular (306, 442) apoyaría la existencia de una unidad repetitiva de catequina de 290 Da, por lo que estos taninos serían predominantemente procianidinas. Con respecto a la presencia de unidades robinetinidina o prorobinetinidina formando parte de los oligómeros presentes, no se puede ni confirmar ni descartar debido a que las unidades robinetinidina tienen el mismo peso molecular (Da) que las unidades de catequina.

La extremada reactividad de los anillos A de tipo floroglucinólico limita el uso de este tipo de taninos como adhesivos para la madera; lo que hace que los anillos A de tipo resorcinólico sean mejores para esta aplicación (Hillis y Urbach, 1959; Roux *et al.*, 1975; Hemingway y McGraw, 1978; Porter, 1989).

La intensidad relativa de las bandas correspondientes a los carbonos C6 y C8 libres (sin reaccionar) en los anillos A, que aparecen a 97-98 ppm (Tabla 4.2.5), que es un grupo de bandas de alta sensibilidad relacionadas directamente con la reactividad del tanino y, indirectamente, con el grado de polimerización (DP) del tanino (cuanto más intensa sea la banda, menor será el grado de polimerización del tanino, y, por tanto, será más reactivo), indican que los taninos de cáscara de castaña tienen un bajo grado de polimerización. Los valores de intensidad de esta banda son inferiores a los obtenidos por Pizzi, (1994) para taninos de corteza de mimosa y de madera de quebracho. Su valor de 3,75 se ha determinado según la ecuación 4.2.3 que fue propuesta por Thompson y Pizzi, (1995), teniendo en cuenta la relación de las áreas de los picos debidos a los enlaces interflavonoides C4-C6 y C4- C8 y de las de los picos correspondientes a los grupos C6 y C8 libres, y (Ecuación 4.2.4), considerando los valores de la misma obtenidos para la catequina monomérica (DP =1) y para el extracto de mimosa (DP=4,90).

$$DP = 3,173 \times y + 0,705 \quad (4.2.3)$$

$$y = \frac{Area(C4 - C8) + Area(C4 - C6)}{AreaC8libre + AreaC6libre} \quad (4.2.4)$$

Las bandas que aparecen en la región entre 60-90 ppm pertenecen a los carbonos de carbohidratos adheridos a la estructura del poliflavonoide. Aunque estas bandas suelen aparecer solapadas con las bandas pertenecientes a los carbonos C2 y C3, la intensidad relativa de dichas bandas da una idea de la cantidad de carbohidratos presentes en el extracto, y en el caso del extracto acuoso de cáscara de castaña presentan una intensidad menor a la encontrada para extractos comerciales de corteza de mimosa (Pizzi, 1994).

La baja intensidad de la banda a 119,7 ppm de los carbonos C6', C5' y C2' del anillo B indica la presencia de anillos B de tipo pirogálicos y de tipo catecol (Navarrete *et al.*, 2010). La reacción del anillo B de tipo pirogálico con formaldehído es mucho más rápida que la de los taninos con anillos B de tipo catecol (McGraw *et al.*, 1992).

Tabla 4.2.5 Intensidad relativa de los picos del espectro CP MAS RMN-¹³C del extracto acuoso de cáscara de castaña

Carbonos	Rango de desplazamiento teórico (ppm)	Valores experimentales (ppm)	Intensidad relativa (%)
C5,C7,C9	160-155	153,54	100
C3', C4'	145-148	143,65	94,25
C1'	131-129	130,92	46,82
C6'	120-121	119,68	6,33
C5', C2'	120-116	Pico solapado	--
C4-C6 C4-C8	105	104,30	33,34
C6,C8	97-98	97,18	25,25
C2	86-83	85,33	2,4
C3	71-68	71,64	23,58
Azúcares	60-90	62,09	20,30
C4	27-28	No se detecta	--

En el caso del extracto acuoso de corteza de eucalipto, la baja pureza de dicho extracto proporcionó un espectro (Figura 4.2.14) de menor calidad que el anterior. La asignación de las bandas (Tabla 4.2.6) se realizó en base al trabajo realizado por Romer *et al.*, (2011), y a los resultados obtenidos mediante la técnica de MALDI-TOF que indicaban que la corteza de eucalipto presenta la estructura típica de los galotaninos (Figura 4.2.15).

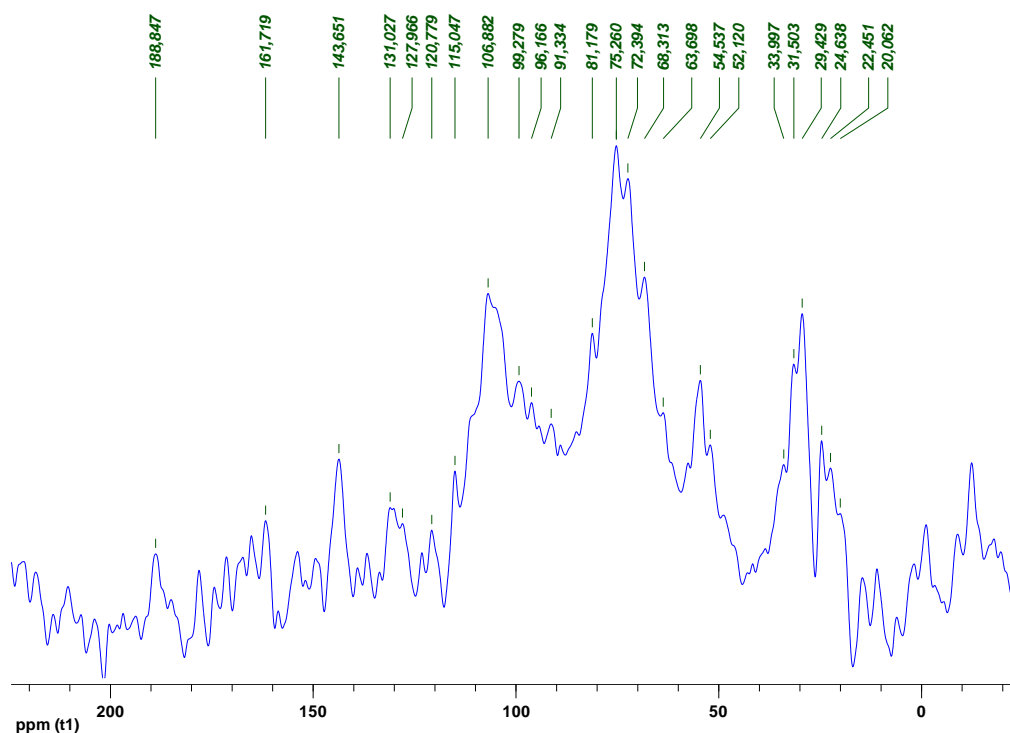


Figura 4.2.14 CP MAS RMN-¹³C espectro del extracto acuoso de corteza de eucalipto

Las bandas del espectro indican la presencia de grupos funcionales característicos de los elagitaninos (R-CO-OH y R-CO-OR), tanto en su conformación típica, como formando el denominado ácido chebúlico (lo que se deduce de la presencia de Carbonos sp^3 que no pertenecen al ciclo de la glucosa), presentando un espectro similar al obtenido para taninos de tara (Romer *et al.*, 2011). Además, se observa que el extracto de corteza de eucalipto presenta gran cantidad de azúcares en su estructura (Tabla 4.2.6).

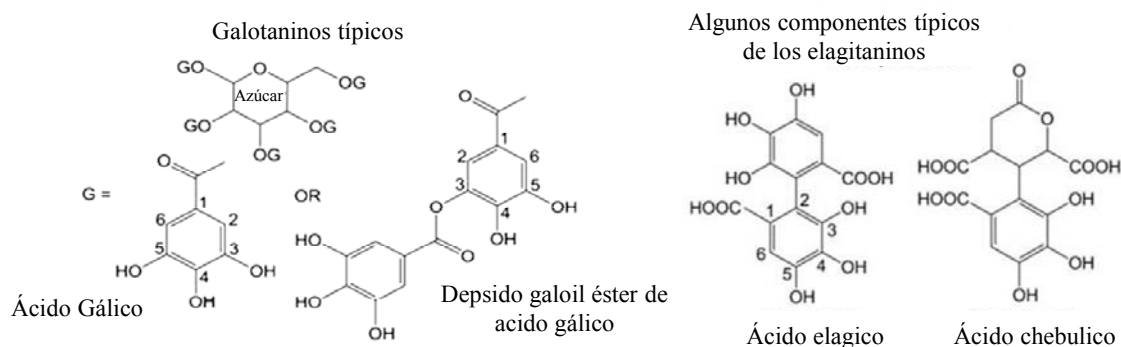


Figura 4.2. 15 Estructuras típicas de galotaninos y elagitaninos (Romer *et al.*, 2011)

El análisis del espectro de RMN- ^{13}C unido a los resultados obtenidos mediante MALDI-TOF y HPLC-ESI-TOF, confirman que los taninos presentes en el extracto acuoso de corteza de eucalipto, se tratan mayoritariamente de una mezcla de galotaninos y elagitaninos, con un pequeño porcentaje de taninos condensados.

Tabla 4.2.6 Intensidad relativa de los picos del espectro CP MAS RMN- ^{13}C del extracto acuoso de corteza de eucalipto

Carbonos	Rango de desplazamiento teórico (ppm)	Valores experimentales (ppm)	Intensidad relativa (%)
Carboxilato R-CO-OH	170-190	188,85	13,41
Grupo éster R-CO-OR	165-180	161,72	20,44
C3, C5	140-150	143,66	33,50
C1	120-130	131,03	23,23
C2	105-115	106,89	68,65
Cglucosa	60-90	75,26	100
		72,39	93,03
		68,31	72,14
Carbono sp^3 que no pertenece al ciclo de la glucosa	5-60	54,54	50,23
		31,50	53,65
		29,43	64,37
		24,64	37,39
		22,45	31,61

4.2.2 Influencia de las condiciones de extracción

Una vez analizado el extracto acuoso de cáscara de castaña se estudió también cómo la adición de los álcalis en el proceso de extracción, Na_2SO_3 y/o NaOH , afectaba a la estructura oligomérica final del extracto, así como a la proporción de los distintos oligómeros y polímeros presentes en el mismo. Para ello se analizaron los extractos obtenidos a 90°C en las siguientes condiciones: Na_2SO_3 1,5% (Tabla 4.2.7); NaOH 2,5% (Tabla 4.2.9); Na_2SO_3 2,5% + NaOH 2,5% (Tabla 4.2.10); Na_2SO_3 1,5% + NaOH 0,75% (Tabla 4.2.8) (extracto seleccionado como óptimo, EXCC1).

Los espectros obtenidos se presentan en las Figuras 4.2.16-4.2.19 y en las Tablas 4.2.7-4.2.10 se muestran los picos mayoritarios, así como las series de los diferentes oligómeros resultado de la combinación de unidades monoméricas que están presentes en los extractos. Los valores de m/z correspondientes a los aductos del ion sodio de los diferentes oligómeros presentes y los calculados utilizando la ecuación 4.2.2 como en el caso del extracto acuoso se presentan también en las Tablas 4.2.7-4.2.10.

La sulfitación de los taninos generalmente aumenta la solubilidad en agua y conduce a que estas disoluciones presenten menor viscosidad debido a la eliminación del grupo éter heterocíclico, la introducción de grupos sulfónicos hidrofílicos y grupos hidroxilo, el descenso de la rigidez del polímero, del impedimento estérico y de los enlaces intermoleculares tipo puente de hidrógeno y de la hidrólisis ácida de las gomas hidrocoloidales y los enlaces interflavonoides. Por otro lado, puede producirse una autocondensación parcial bajo condiciones fuertemente alcalinas (Pizzi, 1983), por lo que es importante determinar el rango de concentraciones a emplear de ambos álcalis en el proceso de extracción.

Las principales estructuras que componen los extractos obtenidos con Na_2SO_3 1,5% solo o mezclado con NaOH 0,75% (EXCC1) son epigalocatequinas y combinaciones de éstas con moléculas de catequina, aunque en el caso del extracto EXCC1 se aprecia una mayor cantidad de estructuras tipo D. En ambos casos no se aprecian residuos de azúcares ligados al flavonoide.

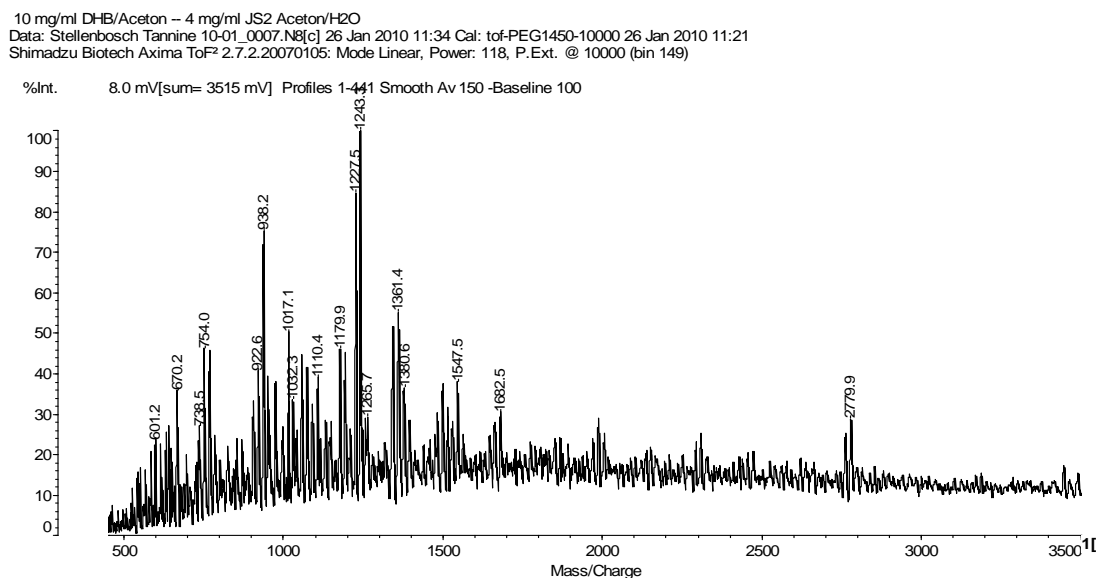


Figura 4.2.16 Espectro de masas MALDI-TOF del extracto de cáscara de castaña obtenido con 1,5% de Na₂SO₃ a 90°C

Tabla 4.2.7 Series de picos observados en el espectro MALDI-TOF del extracto de cáscara de castaña extraído con 1,5% de Na₂SO₃ a 90°C

M+Na ⁺ (exp.) Da	M+Na ⁺ (calc.) Da	Pico Intensidad (%)	Tipo de unidades monoméricas				
			A 290,3	B 306,3	C 442,4	D/2 264/265	F/E 274,3
922,6	921,9	42	1	2	--	--	--
938,2	937,9	75	--	3	--	--	--
1179,9	1178,2	46	4	--	--	--	--
1227,5	1226,2	85	1	3	--	--	--
1243,3	1242,2	100	--	4	--	--	--
1361,4	1362,3	54	1	2	1	--	--
o	1365,9		--	--	--	2	3
1380,6	1378,3	36	--	3	1	--	--
1547,5	1546,5	38	--	5	--	--	--
1682,5	1682,6	32	--	4	1	--	--
1986,0	1986,0	24	--	5	1	--	--
2290,0	2291,2	26	--	6	1	--	--
o	2290,2		--	4	--	4	--
2779,9	2780,0	28	2	--	--	--	8

10 mg/ml DHB/Aceton – 4 mg/ml JS5 Aceton/H₂O
 Data: Stellenbosch Tannine 10-01_0021.O14[c] 26 Jan 2010 12:41 Cal: tof-PEG1450-10000 26 Jan 2010 11:21
 Shimadzu Biotech Axima ToF² 2.7.2.20070105: Mode Linear, Power: 106, P.Ext. @ 10000 (bin 149)

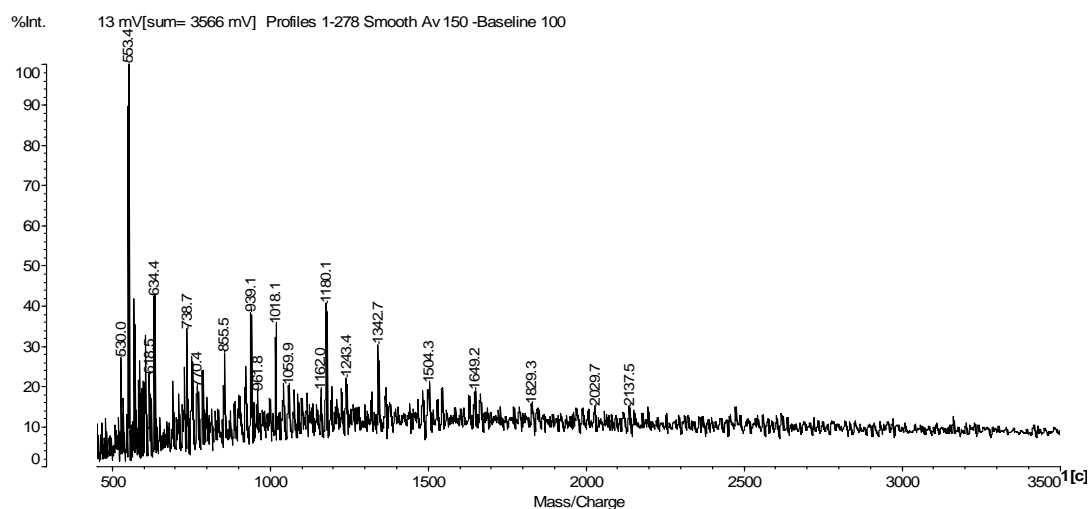


Figura 4.2.17 Espectro de masas MALDI-TOF del extracto de cáscara de castaña obtenido con 1,5% de Na₂SO₃ y 0,75% de NaOH a 90°C

Tabla 4.2. 8 Series de picos observados en el espectro MALDI-TOF del extracto de cáscara de castaña extraído con 1,5% de Na₂SO₃ y 0,75% de NaOH a 90°C

M+Na ⁺ (exp.) Da	M+Na ⁺ (calc.) Da	Pico Intensidad (%)	Tipo de unidades monoméricas					
			A 290,3	B 306,3	C 442,4	D/2 264/265	F/E 274,3	S 180
553,0	551,0	100	--	--	--	2	--	--
634,0	633,6	42	--	2	--	--	--	--
855,0	855,3	27	--	1	--	2	--	--
939,0	937,9	38	--	3	--	--	--	--
1059,0	1061,0	20	--	--	--	4(-1xOH)	--	--
1180,0	1178,2	42	4	--	--	--	--	--
1243,4	1242,2	20	--	4	--	--	--	--
1342,7	1345,3	30	1	--	--	4(-1xOH)	--	--
1504,3	1504,2	22	--	4	--	1	--	--
1548,0	1546,5	18	--	5	--	--	--	--
1649,2	1649,6	20	1	1	--	4(-1xOH)	--	--
o	1650,5	--	--	1	3	--	--	--
o	1650,6	--	2	2	1	--	--	--
1829,0	1829,6	15	1	1	--	4(-1xOH)	--	1
2029,0	2029,6	15	1	1	--	4	--	2

Los otros extractos obtenidos con NaOH 2,5% sola o combinada con Na₂SO₃ 2,5% presentan una mayor variedad de estructuras monoméricas siendo la catequina, la estructura D, la fisetinidina/estructura E y la epicatequin-galato las más abundantes para el extracto obtenido sólo con NaOH y la catequina y la combinación de estructuras

de catequina y epigalocatequinas para el extracto obtenido con la mezcla de ambos álcalis. Los espectros mostraron que, a diferencia del extracto acuoso de la cáscara de castaña, no hay residuos de azúcares en los extractos obtenidos cuando se emplea sulfito sódico al 1,5% o que disminuyen cuando se combina con una baja concentración de hidróxido sódico. Sin embargo, los otros dos extractos presentan una cantidad significativa de monosacáridos en sus estructuras. Así, para ambos, las series dominantes a 1157,6, 1641,9, 2126,2 y 2610,5 Da (valores calculados) están compuestas de estructuras de catequina/epicatequina unidas con anillos tipo B y unidades de azúcares como para el extracto acuoso. Los azúcares unidos a la estructura flavonoide, reducen la fuerza y la resistencia al agua de las uniones del adhesivo (Pizzi, 1983), por lo que para la aplicación de los taninos como adhesivos para la madera interesa reducir su presencia en la medida de lo posible.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, la extracción en la que se empleó la menor concentración de sulfito sódico y de hidróxido sódico (1,5 y 0,75%, respectivamente) condujeron al extracto (EXCC1) con las mejores características estructurales para la formulación de adhesivos para madera, incluyendo un bajo grado de polimerización, y un bajo contenido en azúcares lo que, junto con las otras propiedades estudiadas (Apartado 4.1), número de Stiasny, contenido en fenoles totales, etc.

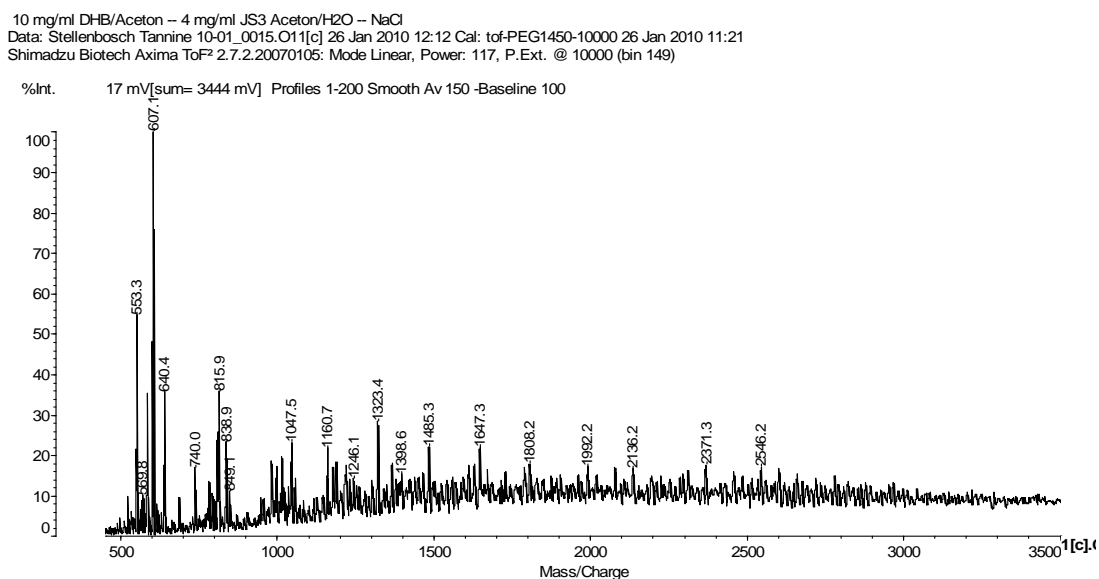


Figura 4.2. 18 Espectro de masas MALDI-TOF del extracto de cáscara de castaña obtenido con 2,5% de NaOH a 90°C

Tabla 4.2.9 Series de picos observados en el espectro MALDI-TOF del extracto de cáscara de castaña extraído con 2,5% de NaOH a 90°C

M+Na ⁺ (exp.) Da	M+Na ⁺ (calc.) Da	Pico Intensidad (%)	Tipo de unidades monoméricas					
			A	B	C	D/2	F/E	S
			290,3	306,3	442,4	264/265	274.3	180
553,3	551,0	56	--	--	--	2	--	--
607,1	601,6	100	2	--	--	--	--	--
815,9	814,0	36	--	--	--	3	--	--
o	813,6		--	2	--	--	--	1
838,9	841,9	24	--	--	--	--	3	--
999,0	993,6	18	--	2	--	--	--	2
1160,7	1157,6	22	1	1	--	--	--	3
1246,1	1242,2	14	--	4	--	--	--	--
1323,4	1326,2	30	--	1	--	--	3	1
1398,6	1390,2	16	--	3	--	--	1	1
1485,3	1477,9	24	--	3	--	--	--	3
1647,3	1641,9	24	1	2	--	--	--	4
1808,2	1810,5	20	--	2	--	--	3	2
2136,2	2126,2	17	1	3	--	--	--	5
2618,0	2610,5	10	1	4	--	--	--	6

10 mg/ml DHB/Aceton – 4 mg/ml JS4 Aceton/H₂O – NaCl
 Data: Stellenbosch Tannine 10-01_0024.N13[c] 26 Jan 2010 13:02 Cal: tof-PEG1450-10000 26 Jan 2010 11:21
 Shimadzu Biotech Axima ToF² 2.7.2.20070105: Mode Linear, Power: 113, P.Ext. @ 10000 (bin 149)

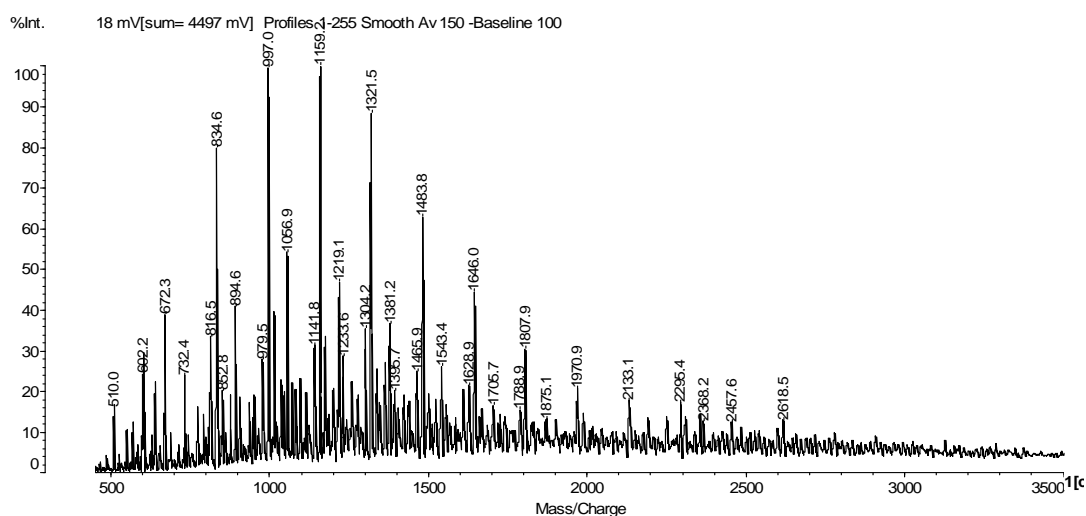


Figura 4.2.19 Espectro de masas MALDI-TOF del extracto de cáscara de castaña obtenido con 2,5% de Na₂SO₃ y 2,5% de NaOH a 90°C

Tabla 4.2.10 Series de picos observados en el espectro MALDI-TOF del extracto de cáscara de castaña extraído con 2,5% de Na₂SO₃ y 2,5% de NaOH a 90°C

M+Na ⁺ (exp.) Da	M+Na ⁺ (calc.) Da	Pico Intensidad (%)	Tipo de unidades monoméricas					
			A 290,3	B 306,3	C 442,4	D/2 264/265	F/E 274,3	S 180
510,0	509,3	16	--	1	--	--	--	1
602,2	601,6	28	2	--	--	--	--	--
672,3	673,3	40	1	--	--	--	--	2
732,4	731,0	26	--	--	--	2	--	1
816,5	815,6	34	--	--	--	1(-1OH)	2	--
834,6	841,9	80	--	--	--	--	3	--
o	831,6		--	--	--	1	2	--
852,8	857,9	20	1	--	--	--	2	--
894,6	895,6	42	--	2	--	1	--	--
979,5	977,6	28	1	1	--	--	--	2
997,0	993,6	100	--	2	--	--	--	2
o	994,0		--	--	--	3	--	1
1056,9	1057,0	54	--	--	--	4(-1OH)	--	--
1141,8	1141,6	32	2	--	--	--	--	3
1159,2	1157,6	100	1	1	--	--	--	3
1219,1	1215,3	48	--	1	--	2	--	2
o	1222,0		2	--	1	--	--	1
1233,6	1226,2	28	1	3	--	--	--	--
1321,5	1326,2	90	--	1	--	--	3	1
1381,2	1379,9	36	--	3	--	1	--	1
o	1378,3	--	--	3	1	--	--	--
1465,9	1461,9	24	1	2	--	--	--	3
1483,8	1477,9	64	--	3	--	--	--	3
1543,4	1546,5	24	--	5	--	--	--	--
1628,9	1625,9	22	2	1	--	--	--	4
1646,0	1641,9	46	1	2	--	--	--	4
1705,7	1699,6	16	--	2	--	2	--	3
1788,9	1794,5	14	--	2	--	--	3(-1OH)	2
1807,9	1810,5	32	--	2	--	--	3	2
1970,9	1962,2	22	--	4	--	--	--	4
2133,1	2126,2	18	1	3	--	--	--	5
2295,4	2294,8	18	--	3	--	--	3	3
2457,6	2446,5	14	--	5	--	--	--	5
2618,5	2610,5	14	1	4	--	--	--	6

4.3 FORMULACIÓN DE ADHESIVOS BASADOS EN TANINOS

4.3.1 Análisis del tiempo de gel de disoluciones acuosas de extractos en función del tipo y concentración de endurecedor y del pH

Empleando el extracto de cáscara de castaña seleccionado como óptimo (EXCC1) en el estudio de las condiciones de extracción por medio de un diseño de experimentos (Apartado 4.1.2), se estudió el efecto del tipo y concentración de endurecedor empleado: paraformaldehído (PAR), hexametilentetramina (HEX), glioxal (GLI) y tris(hidroximetil)nitrometano (TRIS), así como del pH, sobre el tiempo de gel de disoluciones acuosas de dichos extractos al 20% (en peso). El tiempo de gel proporciona una medida de la reactividad de los centros activos de los taninos y, en consecuencia, está relacionado con sus características estructurales importantes para la preparación de adhesivos. Asimismo, el tiempo de gel es una medida de la vida útil o “pot-life” del adhesivo, definido como el tiempo durante el cual el adhesivo puede emplearse desde el momento en que es preparado, parámetro que es fundamental para su aplicación industrial.

Los valores obtenidos para el tiempo de gel en función de la concentración del endurecedor empleado se muestran en las Figuras 4.3.1-4.3.4.

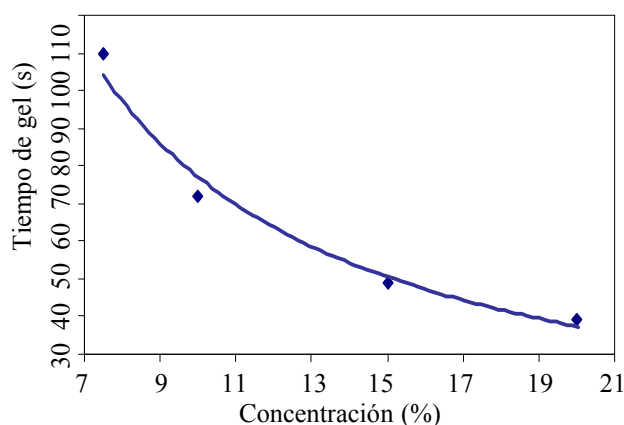


Figura 4.3.1 Variación del tiempo de gel con la concentración de PAR para el extracto EXCC1 a su pH natural (6)

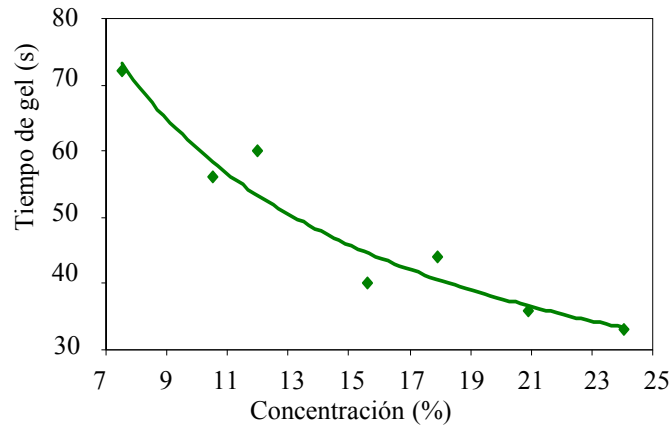


Figura 4.3.2 Variación del tiempo de gel con la concentración de HEX para el extracto EXCC1 a su pH natural (6)

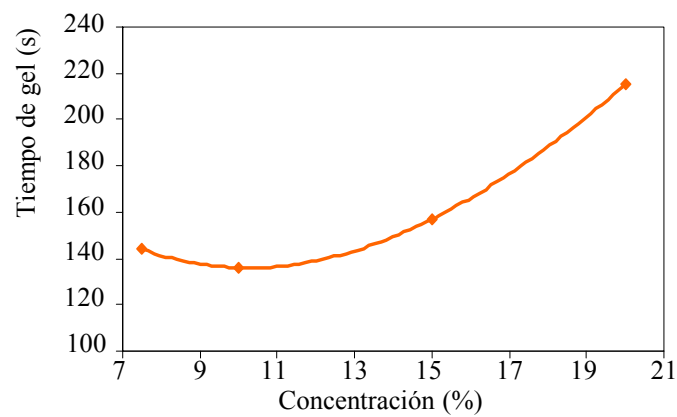


Figura 4.3.3 Variación del tiempo de gel con la concentración de GLI para el extracto EXCC1 a su pH natural (6)

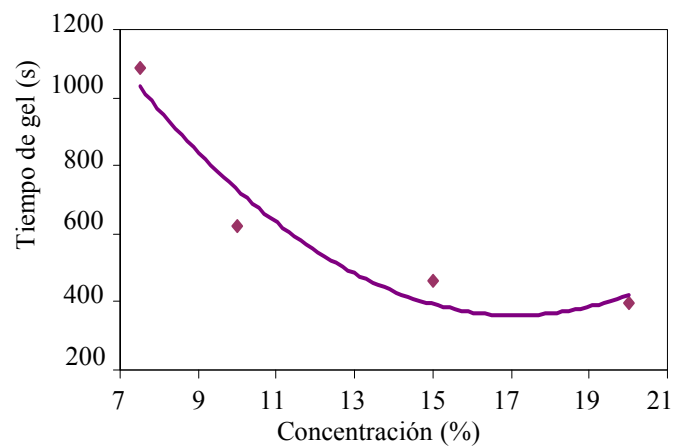


Figura 4.3.4 Variación del tiempo de gel con la concentración de TRIS para el extracto EXCC1 a su pH natural (6)

Para PAR, HEX y TRIS el tiempo de gel se redujo significativamente al aumentar la concentración de endurecedor del 7,5 al 21 (para PAR y TRIS) o 24% (para HEX). Por el contrario, para el GLI el tiempo de gel varió poco con la concentración del endurecedor entre 7,5-15% y después aumentó al hacerlo la concentración. A baja concentración (7,5%), la HEX fue el endurecedor con el menor valor del tiempo de gel, acercándose su comportamiento al del PAR a medida que se iba incrementando el porcentaje de endurecedor añadido. El TRIS condujo a valores del tiempo de gel significativamente más altos que los de los otros endurecedores a todas las concentraciones ensayadas.

Para el GLI y el TRIS se ha seleccionado el 10% como la concentración de endurecedor para continuar con los experimentos, por conducir en ambos casos a tiempos de gel aceptables y por ser aproximadamente el límite inferior de empleo de estos dos endurecedores con otros sistemas adhesivos con taninos (Ballerini, 2005, Trosa y Pizzi, 2001). Para HEX y PAR los tiempos de gel son cortos a todas las concentraciones ensayadas y aunque el valor habitualmente empleado para otros adhesivos basados en taninos está en torno al 5% (Pichelin *et. al.*, 1999), en la siguiente serie de experimentos se empleará una concentración del 10%, para poder comparar los resultados con los de los otros dos endurecedores.

En una segunda etapa, se analizó la influencia del pH sobre el tiempo de gel de disoluciones acuosas del extracto de cáscara de castaña EXCC1 empleando la concentración de endurecedor previamente seleccionada, 10%. El rango de pH objeto de estudio fue el comprendido entre el pH natural de la disolución de extracto al 20% que es 6 hasta un pH de 8,0 (para PAR), 9,0 (para GLI y TRIS) y 10,5 (para HEX). Los resultados obtenidos para los cuatro endurecedores se muestran en las Figuras 4.3.5 y 4.3.6.

El tiempo de gel se redujo al incrementar el pH de la disolución de extracto cuando se utilizaron GLI, PAR o TRIS, como endurecedores, aunque en el caso del GLI se observa un leve incremento del tiempo de gel al aumentar el pH de 8 a 9. Por lo que respecta al PAR, se obtienen tiempos de gel muy cortos a todos los valores del pH ensayados, y cuando el pH supera el valor de 8 la reacción se hace tan rápida incluso a temperatura ambiente, que no es posible la medida. En el caso del TRIS, el descenso del tiempo de gel con el pH es muy pronunciado pasando de 1087 s a pH natural (6) a 142 s a pH 6,8, presentando un comportamiento similar al de los extractos comerciales de

mimosa, pino y quebracho (Trosa y Pizzi, 2001). La HEX presenta un comportamiento opuesto al de los demás endurecedores ya que el tiempo de gel se incrementa al hacerle el pH en todo el rango estudiado.

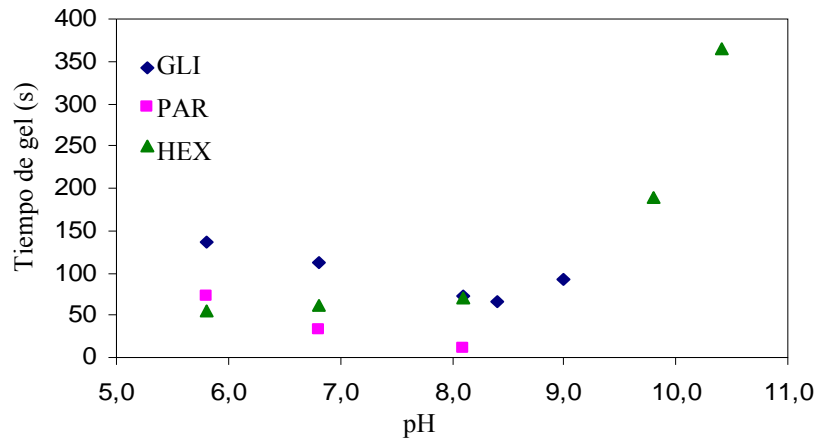


Figura 4.3.5 Variación del tiempo de gel en función del pH para el extracto EXCC1 empleando un 10% de endurecedor

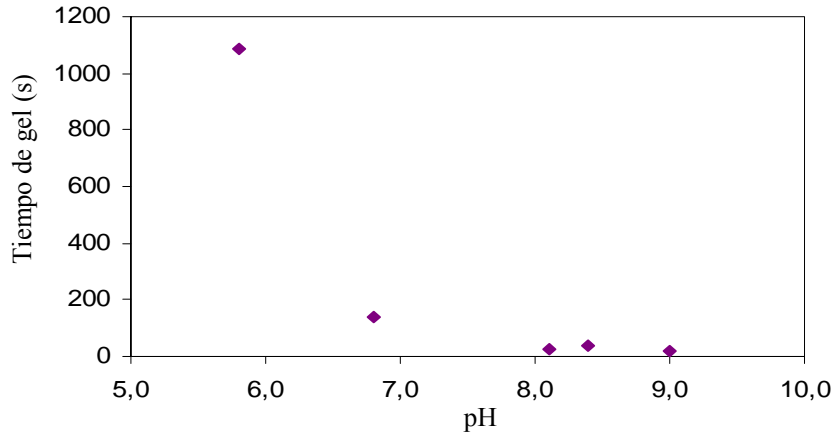


Figura 4.3.6 Variación del tiempo de gel con el pH para el extracto EXCC1 empleando un 10% de TRIS

El rango de pH de trabajo en el que los tiempos de gel permiten el empleo de estos adhesivos para su uso en tableros de madera, es decir, que no sean ni demasiado cortos (que reaccionen antes de que el prensado sea efectivo), ni demasiado largos (que requieran un tiempo de prensado excesivo), dependerá por tanto del endurecedor empleado, siendo en el caso del GLI y el PAR adecuado trabajar a pH natural (pH=6), para el TRIS en torno a 6-7 y, para la HEX, en torno a 8.

4.3.2 Estudio reológico de disoluciones acuosas de extractos y análisis de su estabilidad en función del pH

En una primera etapa, se estudió la variación del comportamiento reológico con el tiempo (medido desde la preparación de la disolución de extracto) y el pH, de una disolución acuosa del extracto EXCC1, con el fin de conocer el tiempo de vida útil de dichos extractos. La concentración de la disolución acuosa de extractos fue en este caso del 40% (en peso), para operar en las condiciones que se usarán en la formulación de adhesivos. Los valores de pH ensayados fueron: 6 (pH natural), 7,8, 8,5, y 9,3. Los resultados obtenidos para el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidades se ajustaron a la ley de la potencia y los valores obtenidos para el índice de consistencia (k) y el índice de comportamiento (n), junto con el valor de viscosidad aparente a 25°C a un valor fijado del gradiente de velocidades se presentan en las Tablas 4.3.1-4.3.4.

Tabla 4.3.1 Variación del comportamiento reológico con el tiempo para una disolución acuosa del extracto EXCC1 a pH=6

Tiempo (min)	K (Pa s ⁿ)	n	Viscosidad aparente a 25°C y 6 rpm (mPa s)
0	2,32	0,90	2.180
10	3,04	0,93	2.879
30	3,47	0,93	3.239
60	3,87	0,90	3.559
120	4,57	0,89	4.219
300	7,6	0,92	7.338

Tabla 4.3.2 Variación del comportamiento reológico con el tiempo para una disolución acuosa del extracto EXCC1 a pH=7,8

Tiempo (min)	K (Pa s ⁿ)	n	Viscosidad aparente a 25°C y 6 rpm (mPa s)
0	2,92	0,92	2.819
10	3,26	0,98	3.200
30	4,38	0,91	4.139
60	4,77	0,91	4.499
120	7,10	0,89	6.539
300	10,20	0,88	9.218

Tabla 4.3.3 Variación del comportamiento reológico con el tiempo para una disolución acuosa del extracto EXCC1 a pH =8,5

Tiempo (min)	K (Pa s ⁿ)	n	Viscosidad aparente a 25°C y 6 rpm (mPa s)
0	2,60	0,94	2.559
10	3,42	0,92	3.179
30	4,34	0,91	4.019
60	5,99	0,91	5.559
120	23,88	0,75	--
300	128,62	0,75	--

Tabla 4.3.4 Variación del comportamiento reológico con el tiempo para una disolución acuosa del extracto EXCC1 a pH=9,3

Tiempo (min)	K (Pa s ⁿ)	n	Viscosidad aparente a 25°C y 6 rpm (mPa s)
0	2,71	0,80	2.379
10	6,37	0,70	5.339
30	6,20	0,76	5.359
60	18,09	0,60	15.217
120	54,26	0,46	--

El índice de comportamiento se mantuvo casi constante y próximo a un comportamiento newtoniano durante 300 minutos operando a pH entre 6 y 7,8. A pH 8,5 n permanece prácticamente constante (0,94-0,91) hasta un valor del tiempo de 1 h, produciéndose a partir de ahí un aumento de su carácter pseudoplástico. Al aumentar el pH a 9,3 el carácter pseudoplástico de la disolución se manifiesta desde el principio (n=0,80) y se hace mucho más acentuado con el progreso del tiempo.

Por lo que respecta a la viscosidad aparente de la disolución de extractos aumenta con el tiempo debido a la reacción de autocondensación de los taninos, la cual se ve favorecida a pH elevado hasta el punto que a partir de pH=8,5 la viscosidad aparente sólo se pudo medir hasta los 60 minutos, quedando después fuera del rango de medida.

De los resultados obtenidos se puede concluir que el pH de la disolución de los extractos EXCC1 deberá estar comprendido entre el pH natural (6) y 7,8, para el que se obtuvieron resultados similares. A pHs más elevados la vida útil de la disolución se reduce significativamente lo que limita su aplicación industrial en la formulación de adhesivos.

4.3.3 Estudio reológico de adhesivos basados en taninos de cáscara de castaña y análisis de su tiempo de vida útil en función del tipo y concentración de endurecedor y del pH

Tras determinar el pH de trabajo de la disolución acuosa del extracto EXCC1, se analizó el tiempo de vida útil de la disolución de extractos al 40% tras la adición de los cuatro endurecedores seleccionados: PAR, HEX, GLI y TRIS, que no es más que el tiempo de vida útil del adhesivo resultante. Para ello se analizó la variación del comportamiento reológico del adhesivo con el tiempo, medido desde el momento de la mezcla de la disolución de extractos con el endurecedor seleccionado. De acuerdo con los resultados previamente obtenidos se utilizaron disoluciones de extractos a su pH natural (6) y/o a un pH próximo al límite superior seleccionado (8) y concentraciones de endurecedor del 10 y/o 5%. A continuación se presentan los resultados obtenidos para los cuatro endurecedores empleados.

Adhesivos taninos EXCC1-PAR

Se analizó la estabilidad de la disolución de extracto EXCC1 tras la adición de un 10% de PAR a pH=6 y 8. Los parámetros de la ley de la potencia, índice de consistencia, k, e índice de comportamiento, n, junto con los valores de la viscosidad aparente a 25°C y a un valor fijado del gradiente de velocidades se muestran en las Tablas 4.3.5 y 4.3.6.

Tabla 4.3.5 Variación del comportamiento reológico con el tiempo del adhesivo preparado con el extracto EXCC1 y un 10% de PAR como endurecedor a pH =6

Tiempo (min)	K (Pa s ⁿ)	n	Viscosidad aparente a 25°C y 3 rpm (mPa s)
0	8,02	0,84	7.378
10	10,71	0,91	9.978
30	14,92	0,87	14.077
60	19,40	0,87	18.636
120	21,72	0,82	20.016
300	80,56	0,49	--

Tabla 4.3.6 Variación del comportamiento reológico con el tiempo del adhesivo preparado con el extracto EXCC1 y un 10% de PAR como endurecedor a pH =8

Tiempo (min)	K (Pa s ⁿ)	n	Viscosidad aparente a 25°C y 3 rpm (mPa s)
0	36,31	0,78	13.617
10	14,79	0,62	--

Operando a pH=8 el adhesivo gelificó completamente 30 minutos después de la mezcla taninos-endurecedor, por lo que se optó por realizar el análisis reduciendo la concentración de endurecedor al 5%. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.3.7. En este caso a los 45 minutos se produjo la gelificación total de la muestra lo que impidió continuar con el experimento. De los resultados obtenidos se concluye que empleando PAR como endurecedor debe trabajarse al pH natural de la disolución de los extractos EXCC1, es decir 6, ya que en otro caso el tiempo de vida útil del adhesivo es tan bajo que limitaría su aplicación industrial.

Tabla 4.3.7 Variación del comportamiento reológico con el tiempo del adhesivo preparado con el extracto EXCC1 y un 5% de PAR como endurecedor a pH =8

Tiempo (min)	K (Pa s ⁿ)	n	Viscosidad aparente a 25°C y 3 rpm (mPa s)
0	9,35	0,88	8.638
10	16,73	0,84	15.577
30	83,8	0,71	--

Adhesivos taninos EXCC1-HEX

En las Tablas 4.3.8 y 4.3.9 se muestra la variación con el tiempo de los parámetros de la ley de la potencia y de la viscosidad aparente a un valor dado del gradiente de velocidades para la disolución de extracto EXCC1 con un 10% de HEX a pH 6 y 8.

Tabla 4.3.8 Variación del comportamiento reológico con el tiempo del adhesivo preparado con el extracto EXCC1 y un 10% de HEX como endurecedor a pH =6

Tiempo (min)	K (Pa s ⁿ)	n	Viscosidad aparente a 25°C y 0,05 rpm (mPa s)
0	46,81	0,19	224.000
10	--	--	2.170.000
120	--	--	1.900.000
540	--	--	2.400.000

Tabla 4.3.9 Variación del comportamiento reológico con el tiempo del adhesivo preparado con el extracto EXCC1 y un 10% de HEX como endurecedor a pH =8

Tiempo (min)	K (Pa s ⁿ)	n	Viscosidad aparente a 25°C y 3 rpm (mPa s)
0	6,95	0,79	6.919
10	9,84	0,82	9.838
30	11,86	0,80	11.797
60	25,56	0,75	26.314
120	26,65	0,66	28.794

Como refleja la tabla 4.3.8 la mezcla a pH natural presentó desde el inicio una elevada viscosidad, por lo que el único valor que se pudo medir transcurridos los 10 primeros minutos fue a la velocidad más baja que permite el equipo (0,05 rpm). Aunque después de transcurridos 540 minutos la mezcla no había gelificado, la viscosidad del adhesivo a pH natural es tan elevada que imposibilita su aplicación. Al aumentar el pH de la disolución de extractos hasta 8 (Tabla 4.3.9) no sólo se disminuye significativamente la viscosidad inicial de la mezcla tras la adición del endurecedor sino que también el incremento de la viscosidad con el tiempo se ralentiza, lo que concuerda con los resultados previamente obtenidos para el tiempo de gel. No obstante, tras 300 minutos la viscosidad de la mezcla es tan elevada que no es posible analizar su comportamiento reológico. Por ello se decidió analizar el efecto de reducir la concentración del endurecedor hasta un 5% a pH=8 y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.3.10.

Tabla 4.3.10 Variación del comportamiento reológico con el tiempo del adhesivo preparado con el extracto EXCC1 y un 5% de HEX como endurecedor a pH =8

Tiempo (min)	K (Pa s ⁿ)	n	Viscosidad aparente a 25°C y 3 rpm (mPa s)
0	4,63	0,86	4.719
10	6,6	0,90	5.959
30	7,31	0,89	7.438
60	10,61	0,88	10.638
120	18,7	0,82	19.036
300	60,51	0,83	--

Al reducir la concentración de HEX, se reduce en gran medida el aumento de la viscosidad con el tiempo lo que aumenta la vida útil de la mezcla adhesiva, que supera en este caso los 300 minutos. Por otra parte, se observa que la tendencia de la mezcla hacia un comportamiento pseudoplástico, que se refleja en la disminución de n con el progreso del tiempo, al utilizar la concentración de endurecedor más elevada, se reduce al disminuir su concentración.

Adhesivos taninos EXCC1-TRIS.

Debido al elevado tiempo de gel que presentó la disolución de extracto de cáscara de castaña EXCC1 empleando TRIS como endurecedor a pH natural (Fig. 4.3.6), se analizó únicamente la variación del comportamiento reológico del sistema con el tiempo a pH=8. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.3.11.

Tabla 4.3.11 Variación del comportamiento reológico con el tiempo del adhesivo preparado con el extracto EXCC1 y un 10% de TRIS como endurecedor a pH =8

Tiempo (min)	K (Pa s ⁿ)	n	Viscosidad aparente a 25°C y 3 rpm (mPa s)
0	6,2	0,86	5.719
10	7,01	0,87	7.038
30	10,08	0,90	9.958
60	11,69	0,85	11.638
120	18,91	0,84	19.396
300	29,46	0,83	31.713

A la concentración de endurecedor y pH seleccionados la viscosidad aparente de la mezcla adhesiva es adecuada para su aplicación en todo el rango de tiempos ensayado, superando el tiempo de vida útil los 300 minutos. Por ello, serán estas las condiciones seleccionadas para la preparación de los adhesivos de taninos EXCC1 con TRIS como endurecedor.

Adhesivos taninos EXCC1-GLI

Por último se analizó el tiempo de vida útil de la mezcla adhesiva preparada con el extracto de cáscara de castaña EXCC1 y un 10% de GLI como endurecedor a pH 6 y 8, siguiendo la variación de su comportamiento reológico con el tiempo. Las Tablas 4.3.12 y 4.3.13 muestran los resultados obtenidos.

Tabla 4.3.12 Variación del comportamiento reológico con el tiempo del adhesivo preparado con el extracto EXCC1 y un 10% de GLI como endurecedor a pH =6

Tiempo (min)	K (Pa s ⁿ)	n	Viscosidad aparente a 25°C y 3 rpm (mPa s)
0	5,11	0,86	5.039
10	5,41	0,90	5.399
30	6,77	0,92	6.719
60	8,03	0,92	8.158
120	14,33	0,91	14.277
300	27,33	0,87	28.034

Tabla 4.3.13 Variación del comportamiento reológico con el tiempo del adhesivo preparado con el extracto EXCC1 y un 10% de GLI como endurecedor a pH =8

Tiempo (min)	K (Pa s ⁿ)	n	Viscosidad aparente a 25°C y 3 rpm (mPa s)
0	6,47	0,83	6.359
10	9,19	0,81	8.998
30	15,22	0,86	15.277
60	24,01	0,82	25.395
120	49,44	0,75	--

A pH natural, la mezcla adhesiva presentó viscosidades adecuadas para su aplicación hasta superados los 300 minutos desde su preparación. Por el contrario, al aumentar el pH hasta 8, la viscosidad aumentó mucho más rápidamente con el tiempo y a los 300 minutos la mezcla había gelificado completamente. Por tanto, empleando GLI

como endurecedor con el extracto de cáscara de castaña EXCC1 operaremos a pH natural (6) para conseguir un tiempo de vida útil del adhesivo adecuado para su aplicación industrial.

Tras analizar el comportamiento reológico de los sistemas adhesivos preparados empleando los extractos de cáscara de castaña EXCC1 con los cuatro endurecedores, se resumen las condiciones de operación (concentración de endurecedor y pH) seleccionadas en cada caso: PAR 10% y pH=6; HEX 5% y pH=8; TRIS 10% y pH=8; GLI 10% y pH=6. En estas condiciones, las Figuras 4.3.7 y 4.3.8 presentan comparativamente los resultados obtenidos para el índice de comportamiento de la ley de la potencia, n , y para la viscosidad aparente del adhesivo a un valor fijado del gradiente de velocidad, respectivamente.

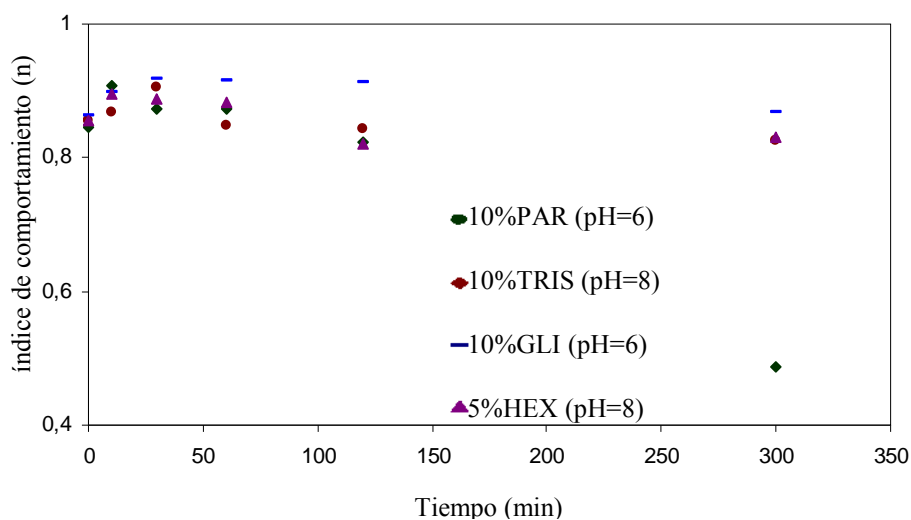


Figura 4.3.7 Variación del índice de comportamiento de flujo, n , con el tiempo para los adhesivos preparados con el extracto de cáscara de castaña EXCC1 y PAR, HEX, TRIS y GLI como endurecedores

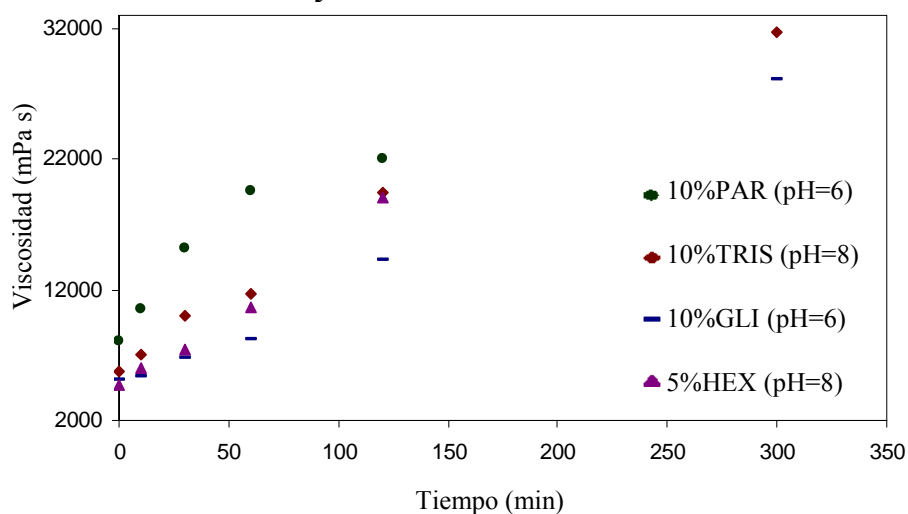


Figura 4.3.8 Variación de la viscosidad aparente a 3 rpm con el tiempo para los adhesivos preparados con el extracto de cáscara de castaña EXCC1 y PAR, HEX, TRIS y GLI como endurecedores

Analizando el comportamiento reológico de los adhesivos preparados se ha encontrado que todos ellos en mayor o menor medida mostraron un comportamiento pseudoplástico, con valores del índice de comportamiento de la ley de la potencia, n , menores que la unidad y más pronunciados con el progreso de la reacción a temperatura ambiente. Este comportamiento previamente encontrado para adhesivos de taninos de pino-fenol-formaldehído (Vázquez *et al.*, 2002) es de gran interés ya que cuando el adhesivo es sometido a un esfuerzo durante su aplicación su viscosidad aparente decrece favoreciendo el flujo. En los adhesivos preparados la variación de n con el tiempo refleja que, en general, el carácter pseudoplástico del fluido aumenta gradualmente con el tiempo, siendo este aumento muy acusado cuando se emplea PAR como endurecedor.

En cuanto a la viscosidad aparente del adhesivo que va a limitar su aplicabilidad, en general, disminuyó en el orden PAR>TRIS>HEX>GLI. No obstante, tanto empleando PAR como HEX, el aumento de la viscosidad fue tan significativo a partir de los 120 minutos, que la medida a los 300 minutos a la velocidad seleccionada no fue posible, lo que indica que la estabilidad de estos sistemas es menor que la de los que usan TRIS o GLI como endurecedores lo que se traduce en un menor tiempo de vida útil de los primeros.

Para finalizar también se analizó, aunque con menos detalle, el tiempo de vida útil de adhesivos preparados empleando el extracto de cáscara de castaña EXCC2 con los cuatro endurecedores. En este caso el objetivo que se fijó fue comparar los diferentes endurecedores fijando su concentración en el 10% y al pH natural de la disolución de extractos, que fue de 6,0. Se midieron los parámetros reológicos de la disolución de extractos EXCC2 y una vez transcurridos 30 y 420 minutos desde el momento de mezcla de la disolución extracto y el endurecedor objeto de estudio. Todos los ensayos se realizaron al pH natural de la disolución que fue de 6.

La Tabla 4.3.14 muestra los parámetros de la ley de la potencia junto con la viscosidad aparente a 25°C y a un gradiente de velocidades fijo (10 rpm) de la disolución de extractos al 40% y de los sistemas adhesivos a los valores del tiempo seleccionados. La viscosidad aparente de los adhesivos en el período inicial de reacción se redujo con respecto a la de la disolución de taninos, y más significativamente cuando se utilizó GLI como endurecedor. Sin embargo, a excepción del PAR, cuya vida útil fue de menos de una hora, después de un tiempo de reacción de 420 minutos, la viscosidad

se redujo en el orden GLI>HEX>TRIS, como también se encontró para el índice de consistencia (n). Así, el adhesivo con TRIS como endurecedor proporcionó un tiempo de vida útil a temperatura ambiente mayor que los preparados con los otros endurecedores ensayados, como ya se encontró previamente para adhesivos de taninos de quebracho y mimosa (Trosa y Pizzi, 2001), lo que representa una ventaja sustancial para el uso de este endurecedor.

Tabla 4.3.14 Variación del comportamiento reológico con el tiempo de la disolución de extractos EXCC2 y de los adhesivos preparados empleando un 10% de endurecedor a pH=6

Muestra	Tiempo (min)	K (Pa s ⁿ)	n	Viscosidad aparente a 25°C y 3 rpm (mPa s)
Disolución taninos	30	3,24	0,54	2.483
EXCC2 40%				
10% PAR	30	2,85	0,53	2.184
10% TRIS	30	2,74	0,52	2.136
	420	8,36	0,49	4.895
10% HEX	30	2,87	0,54	2.292
	420	14,07	0,48	14.517
10% GLI	30	1,46	0,59	1.368
	420	24,19	0,35	--

Finalmente, comparando los dos extractos de cáscara de castaña estudiados, se observa que la disolución acuosa de extractos EXCC2 así como los adhesivos preparados con ellos presentan un carácter pseudoplástico significativamente más pronunciado que los del extracto EXCC1. Por otra parte, para ambos extractos es el TRIS el endurecedor que conduce a adhesivos con una mayor tiempo de vida útil, mientras que el PAR muestra el efecto opuesto lo que limita la aplicabilidad de los adhesivos preparados con él.

4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADHESIVOS PREPARADOS

4.4.1 Análisis térmico de los adhesivos

Utilizando técnicas de análisis térmico se estudió el curado de los adhesivos preparados con los extractos de cáscara de castaña EXCC1 y EXCC2 y los cuatro endurecedores: PAR, HEX, TRIS y GLI. El curado químico se ha analizado por DSC (calorimetría diferencial de

barrido) y el curado mecánico por TMA (análisis termomecánico) y DMA (análisis dinamomecánico). Además, también se ha analizado comparativamente por DSC y DMA el curado de sistemas adhesivos preparados con mezclas de extractos de cáscara de castaña y corteza de eucalipto empleando TRIS como endurecedor.

4.4.1.1 Análisis del curado químico por DSC

Mediante los ensayos de DSC, obtenemos información aplicable de tres formas: comparación de los termogramas obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento para las diferentes combinaciones tanino-% endurecedor-pH, análisis de la entalpía de la reacción de curado y estudio cinético del proceso de curado.

Comparación de los termogramas

En las Figuras 4.4.1-4.4.8 se presentan los termogramas obtenidos a una velocidad de calentamiento de 10°C/min para los adhesivos preparados con los taninos de cáscara de castaña EXCC1 y EXCC2 con los cuatro endurecedores objeto de estudio en las condiciones de concentración y pH ensayadas en el análisis del tiempo de gel y tiempo de vida útil de los adhesivos.

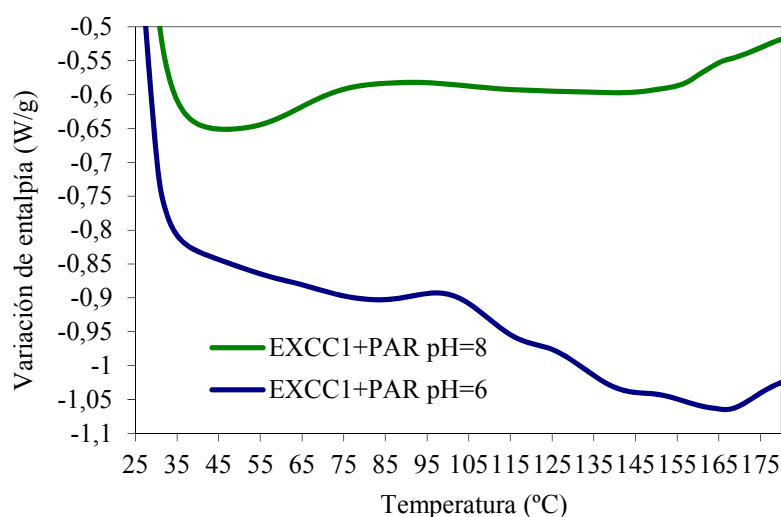


Figura 4.4.1 Termogramas experimentales a 10°C/min de los adhesivos preparados con el extracto EXCC1 y 10% de PAR a pH 6 y 8

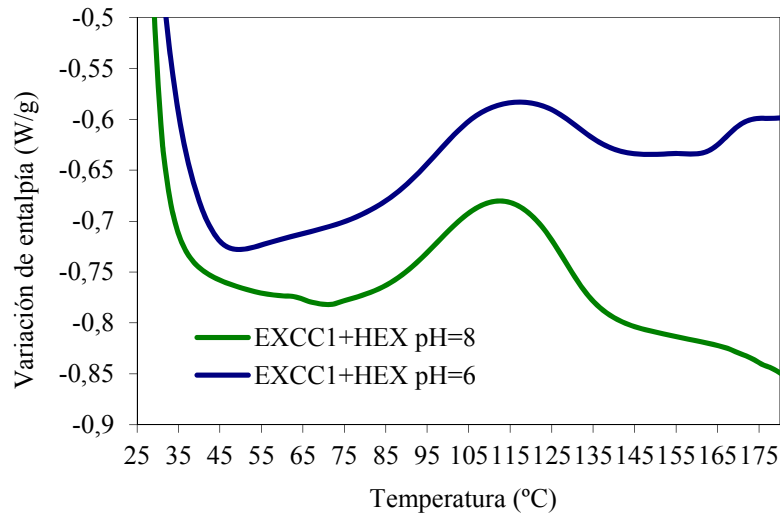


Figura 4.4.2 Termogramas experimentales a 10°C/min de los adhesivos preparados con el extracto EXCC1 y 5% HEX a pH 6 y 8

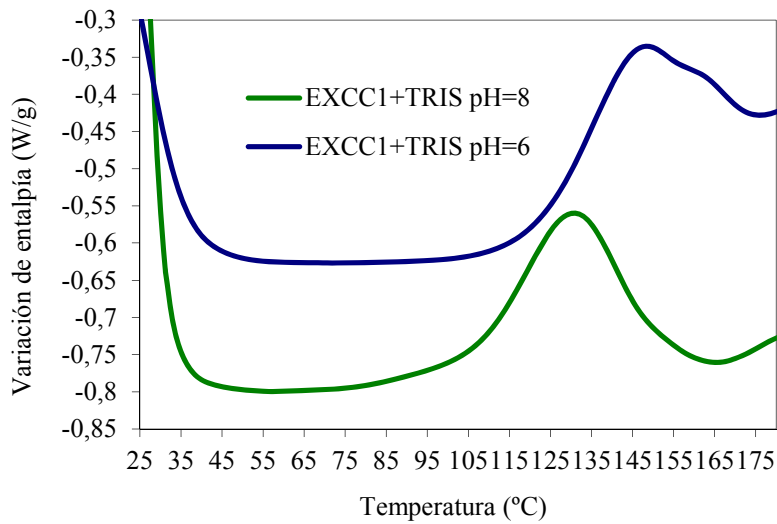


Figura 4.4.3 Termogramas experimentales a 10°C/min de los adhesivos preparados con el extracto EXCC1 y 10% TRIS a pH 6 y 8

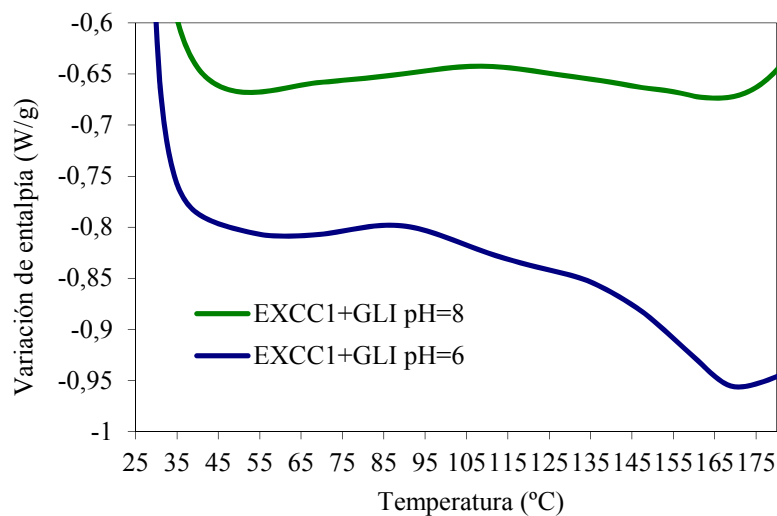


Figura 4.4.4 Termogramas experimentales a 10°C/min de los adhesivos preparados con el extracto EXCC1 y 10% GLI a pH 6 y 8

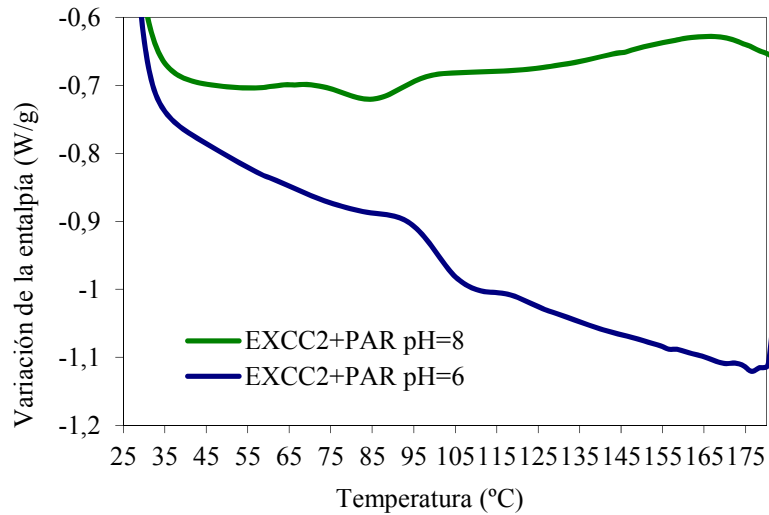


Figura 4.4.5 Termogramas experimentales a 10°C/min de los adhesivos preparados con el extracto EXCC2 y 10% PAR a pH 6 y 8

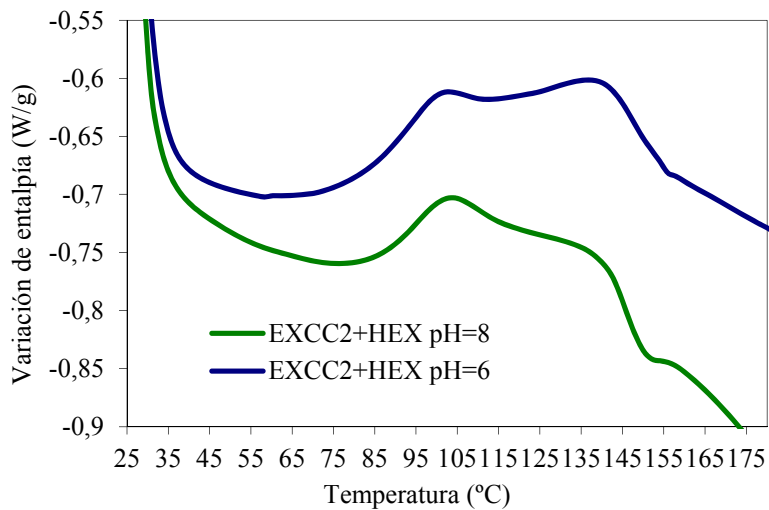


Figura 4.4.6 Termogramas experimentales a 10°C/min de los adhesivos preparados con el extracto EXCC2 y 10% HEX a pH 6 y 8

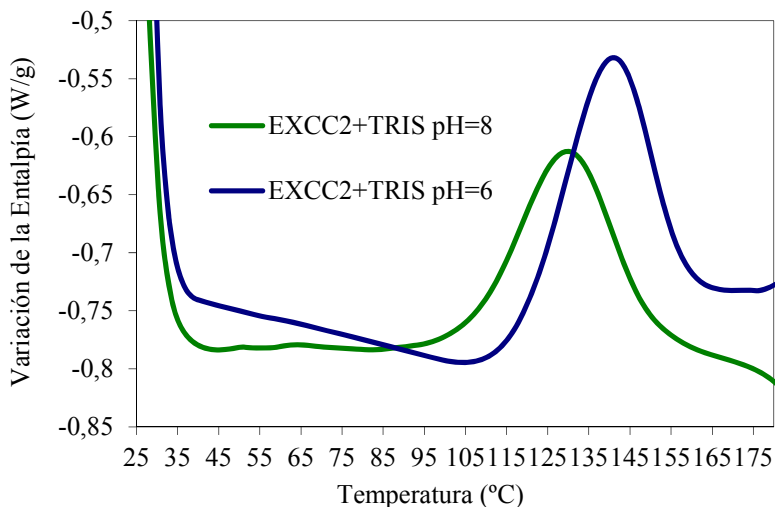


Figura 4.4.7 Termogramas experimentales a 10°C/min de los adhesivos preparados con el extracto EXCC2 y 10% TRIS a pH 6 y 8

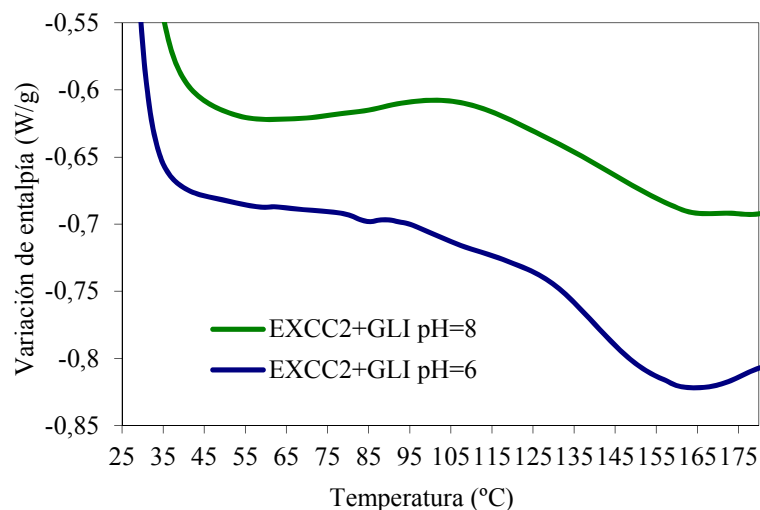


Figura 4.4.8 Termogramas experimentales a 10°C/min de los adhesivos preparados con el extracto EXCC2 y 10% GLI a pH=6 y 8

Todas las curvas DSC de los adhesivos preparados con los extractos EXCC1 y EXCC2 mostraron un sólo pico exotérmico, con la excepción de los adhesivos de HEX preparados con el extracto EXCC2, que presentaron un pico dividido con un segundo máximo a temperaturas más altas. El primer máximo apareció en el rango de 91-113°C y el segundo a 130-154°C, lo que podría atribuirse a la formación simultánea de puentes metileno y bencilamina (Kamoun y Pizzi, 2000 a y b). La diferencia observada en el mecanismo de la reacción de curado de los adhesivos preparados con ambos extractos podría atribuirse, por una parte, al mayor peso molecular del extracto EXCC1, que podría limitar su reactividad y, por otra, a la mayor concentración de HEX empleada en el adhesivo preparado con el extracto EXCC2. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el análisis por RMN-C¹³ (Apartado 4.4.2) del adhesivo preparado con el extracto EXCC1 y 10% de HEX, donde los puentes bencilamina eran claramente mayoritarios frente a los puentes metileno, y los resultados obtenidos por DSC para el adhesivo preparado con el mismo extracto y 5% de HEX, donde se aprecia un solo pico a menor temperatura debido a la formación de puentes metileno, parece razonable concluir que uno de los factores determinantes de la formación de puentes bencilamina es la elevada concentración del endurecedor.

La temperatura del máximo del pico exotérmico aumentó en el orden: 89-119°C (dependiendo de la velocidad de calentamiento) para los adhesivos de GLI, 88-144°C para los de PAR, 102-128°C para los de HEX y 120-163°C para los de TRIS, para los preparados con el extracto EXCC1, y 90-104°C para los adhesivos de PAR, 96-139°C para los de GLI, 91-153°C para HEX y 117-155°C para los de TRIS, para los preparados

con el extracto EXCC2, lo que implica que se requieren temperaturas cada vez mayores para lograr el curado químico completo. En ambos casos, TRIS fue el endurecedor que requirió la temperatura más alta para iniciar la reacción de curado lo que explica la menor velocidad de reacción a temperatura ambiente y, por tanto, el mayor tiempo de vida útil del adhesivo.

A diferencia de los adhesivos con HEX, para los que las temperaturas correspondientes a los máximos no dependen del pH, en los adhesivos con TRIS y GLI el pico exotérmico se desplaza a temperaturas más bajas cuando el pH se incrementa de 6 a 8 (con la excepción del adhesivo de GLI preparado con el extracto EXCC1 para el que no hay dependencia del pH). En consecuencia, a pH elevado el curado químico se puede conseguir en un rango de temperaturas más bajas. Debido a la elevada velocidad de reacción del PAR con ambos extractos a pH próximo a 8, se estudió su curado a pH natural.

En cuanto a la diferencias que podría atribuirse a las características de los extractos dependiendo de las condiciones de extracción empleadas, aparte de lo ya señalado para los adhesivos de HEX, no se encontraron diferencias para los adhesivos de TRIS, independientemente del pH empleado. Por el contrario, para los adhesivos de GLI, mientras que no hubo diferencias significativas operando a pH próximo a 8, a pH natural la temperatura del máximo del pico exotérmico se desplazó a valores significativamente más altos con el extracto EXCC2. Este mismo comportamiento se observó para el adhesivo preparado con PAR y extracto EXCC1 con respecto al preparado con EXCC2.

Entalpía de reacción y temperaturas del máximo del pico exotérmico

Previamente a la realización de los experimentos de DSC se lleva a cabo un calibrado del equipo tanto para la temperatura como para la entalpía. Tras el calibrado, el área bajo la curva puede integrarse para dar la entalpía global del curado (ΔH). Este valor mide energéticamente el proceso de curado y es independiente de los modelos utilizados en la interpretación del proceso de curado.

En las tablas 4.4.1 y 4.4.2 se presentan los valores de la entalpía normalizada (ΔH), obtenida mediante la integración del área total del pico para los adhesivos preparados con los extractos EXCC1 y EXCC2, respectivamente, junto con las temperaturas

correspondientes al máximo del pico exotérmico a cada velocidad de calentamiento ensayada.

Tabla 4.4.1 Temperatura del máximo del pico exotérmico y entalpía de reacción de los adhesivos preparados con el extracto EXCC1 a velocidades de calentamiento de 5, 10 y 20 °C/min

Adhesivo	pH	Velocidad calentamiento (°C/min)	Temperatura máximo (°C)	ΔH (J/g)
EXCC1+10% PAR	6	5	88,80	4,95
		10	107,66	4,69
		20	144,32	4,73
EXCC1+5% HEX	6	5	102,40	19,75
		10	114,15	19,39
		20	127,58	19,12
	8	5	104,08	28,03
		10	113,59	28,70
		20	127,77	28,19
EXCC1+10% TRIS	6	5	135,30	30,36
		10	147,33	30,72
		20	163,90	31,03
	8	5	120,53	40,40
		10	130,64	40,42
		20	143,29	40,77
EXCC1+10% GLI	6	5	89,16	6,11
		10	101,28	6,16
		20	113,59	6,24
	8	5	99,90	6,03
		10	110,11	6,85
		20	119,42	6,23

Tabla 4.4.2 Temperatura del máximo del pico exotérmico y entalpía de reacción de los adhesivos preparados con el extracto EXCC2 a velocidades de calentamiento de 5, 10 y 20 °C/min

Adhesivo	pH	Velocidad calentamiento (°C/min)	Temperatura máximo (°C)		ΔH (J/g)
EXCC2+10% PAR	6	5	90,4		3,51
		10	93,0		3,68
		20	104,0		3,40
EXCC2+10% HEX	6	5	92,6	131,3	30,70
		10	101,3	140,7	30,93
		20	106,9	150,3	30,32
	8	5	91,7	130,5	41,46
		10	103,5	139,6	37,91
		20	113,0	153,3	41,22
EXCC2+10% TRIS	6	5	130,4		33,06
		10	141,0		34,28
		20	154,3		36,84
	8	5	117,5		34,56
		10	130,5		30,92
		20	143,3		32,39
EXCC2+10% GLI	6	5	119,4		13,78
		10	125,8		12,41
		20	138,5		11,69
	8	5	96,5		9,96
		10	107,2		10,80
		20	117,8		9,87

Para el extracto EXCC1, la entalpía más alta correspondió a los adhesivos de TRIS seguidos por los de HEX y, finalmente, los adhesivos GLI y PAR, en este orden, con valores significativamente más bajos. Por lo que respecta al extracto EXCC2, los adhesivos de HEX presentaron la mayor entalpía de curado seguidos de los de TRIS, GLI y PAR. Las diferencias observadas entre ambos extractos podrían atribuirse a las diferencias en el porcentaje de endurecedor empleado en cada caso. En el caso de TRIS se empleó un 10% para ambos extractos mientras que para el caso de la HEX fue de un 5% para EXCC1 y 10% para EXCC2, lo que puede ser la causa de la menor entalpía de curado en el primer caso. Es además significativa la influencia del tipo de extracto en la entalpía de curado de los adhesivos de GLI; la entalpía del adhesivo preparado con EXCC2 prácticamente duplicó la obtenida con EXCC1 a ambos pH.

Teniendo en cuenta la proporcionalidad entre la entalpía de curado y el entrecruzamiento creado, que se relaciona con el número de enlaces formados, cuanto menor es el calor liberado menor es el entrecruzamiento. La variación de entalpía de curado según el endurecedor utilizado podría explicarse teniendo en cuenta que el endurecimiento del adhesivo de taninos por policondensación pueden estar acoplado con un simultáneo endurecimiento por autocondensación. Además, se ha encontrado una baja densidad de reticulación en redes de taninos obtenidos exclusivamente a través de reacciones de autocondensación (García y Pizzi, 1998). En consecuencia, la autocondensación parece estar favorecida empleando PAR como endurecedor, mientras que HEX o TRIS podrían actuar deprimiendo la autocondensación, o bien, ambos mecanismos de condensación ocurren al mismo tiempo sin interferencias.

En cuanto a la influencia del pH del adhesivo sobre la entalpía de curado, sólo fue significativa para los adhesivos de HEX para los dos extractos y para los de TRIS sólo para el extracto EXCC1. En el caso de los adhesivos de HEX, el aumento de entalpía al aumentar el pH podría explicarse teniendo en cuenta que la HEX a pH elevado mejora considerablemente el nivel de entrecruzamiento de la red (Pichelin *et al.*, 2006).

Estudio cinético del proceso de curado.

Para solventar los problemas de los modelos basados en una única velocidad de reacción como puede ser el modelo de Borchardt y Daniels, que no es adecuado para modelizar reacciones complejas como son las de curado de resinas fenólicas, se ha optado por la utilización de los métodos de isoconversión que permiten evaluar la energía de activación aun sin estar ligada a un modelo de reacción. Sin necesidad de emplear un modelo cinético se puede extrapolar los resultados experimentales a diferentes conjuntos de condiciones (Vyazovkin y Sbirrazzuoli, 1996). El empleo de estos métodos exige la obtención de termogramas al menos a tres velocidades de calentamiento diferentes, que en este caso fueron 5, 10 y 20°C/min. El análisis de los datos se ha realizado empleando el software STAR^e de Mettler- Toledo.

En las Figuras 4.4.9 y 4.4.10 se presentan los resultados obtenidos de conversión frente al tiempo para los adhesivos preparados con los extractos EXCC1 y EXCC2 con los cuatro endurecedores objeto de estudio y comparativamente a dos temperaturas 120 y 140°C.

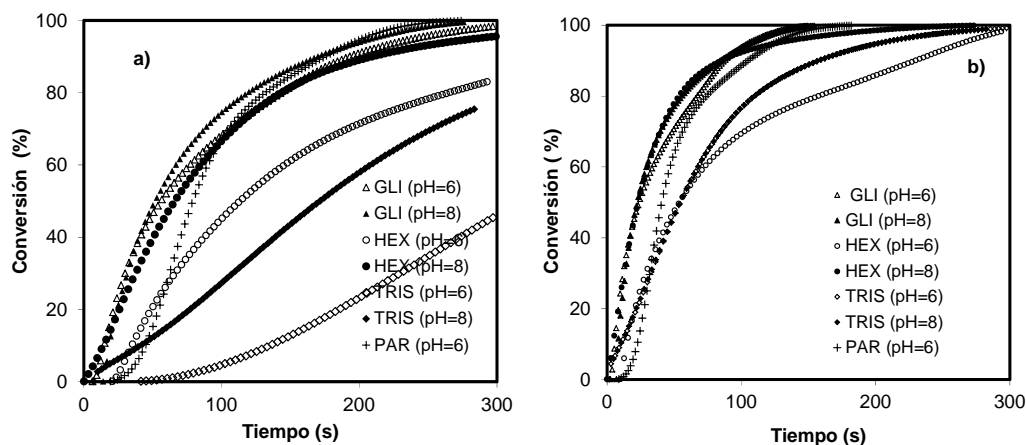


Figura 4.4.1 Conversión frente al tiempo para los adhesivos de taninos de cáscara de castaña EXCC1 empleando PAR, TRIS, GLI y HEX como endurecedores a pH=6 ú 8 y a 120°C (a) o 140°C (b)

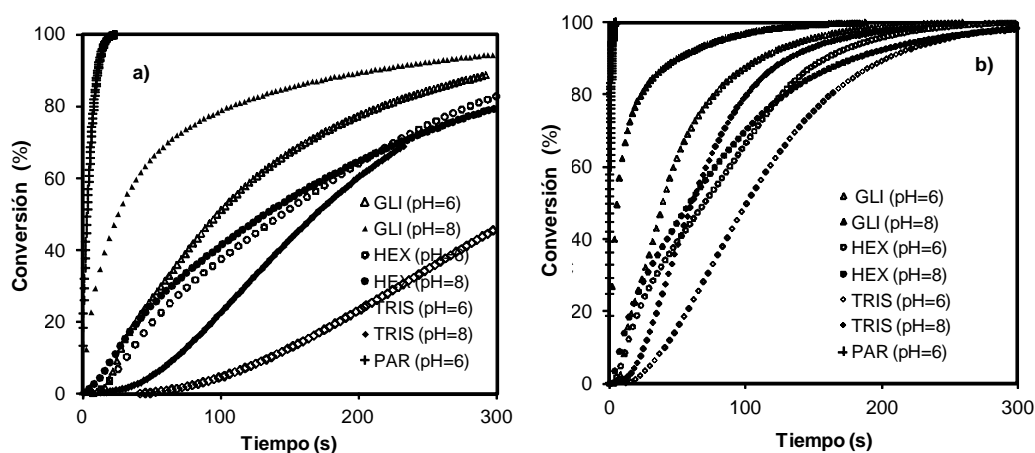


Figura 4.4.2 Conversión frente al tiempo para los adhesivos de taninos de cáscara de castaña EXCC2 empleando PAR, TRIS, GLI y HEX como endurecedores a pH=6 ú 8 y a 120°C (a) o 140°C (b)

Para los adhesivos preparados con el extracto EXCC1, a ambas temperaturas, el GLI a ambos pH, el PAR, y la HEX a pH=8 fueron los endurecedores que proporcionaron el curado químico más rápido, siendo la HEX a pH=6 y el TRIS a ambos pH los endurecedores que necesitaron un mayor tiempo para alcanzar el curado químico, independientemente de la temperatura empleada.

El pH resultó ser un parámetro determinante, en el caso del TRIS a 120°C y de la HEX a ambas temperaturas, ya que un aumento del pH de 6 a 8 supuso el incremento de la velocidad de reacción.

con extracto de cáscara de castaña EXCC1 y para el preparado con la mezcla de extracto de cáscara de castaña EXCC1 (60%) y extracto de corteza de eucalipto EXCE

El endurecedor cuya velocidad de reacción fue más dependiente de la temperatura fue el TRIS, para el cual también se apreció que este efecto hace que la dependencia del pH desaparezca a la temperatura más alta, 140°C.

Para los adhesivos preparados con el extracto EXCC2, a ambas temperaturas, el PAR fue el endurecedor que proporcionó el curado químico más rápido. Sin embargo, debido a su extremadamente corto tiempo de vida útil, como ya se ha indicado anteriormente, se descarta su empleo como endurecedor para este extracto. En cuanto al resto de los endurecedores requieren temperaturas más altas para alcanzar el curado químico completo en un tiempo razonable. En general, el grado de curado disminuyó en el orden GLI>HEX>>TRIS a una determinada temperatura y pH. Sin embargo, se observó un comportamiento particular para TRIS que mostró un bajo grado de curado en la etapa inicial, pero luego aumentó significativamente al aumentar la temperatura. Para todos los endurecedores, con la excepción de HEX, el grado de curado aumentó significativamente al aumentar el pH del adhesivo como ya se encontró para otros sistemas adhesivos con taninos (Ballerini *et al.*, 2005).

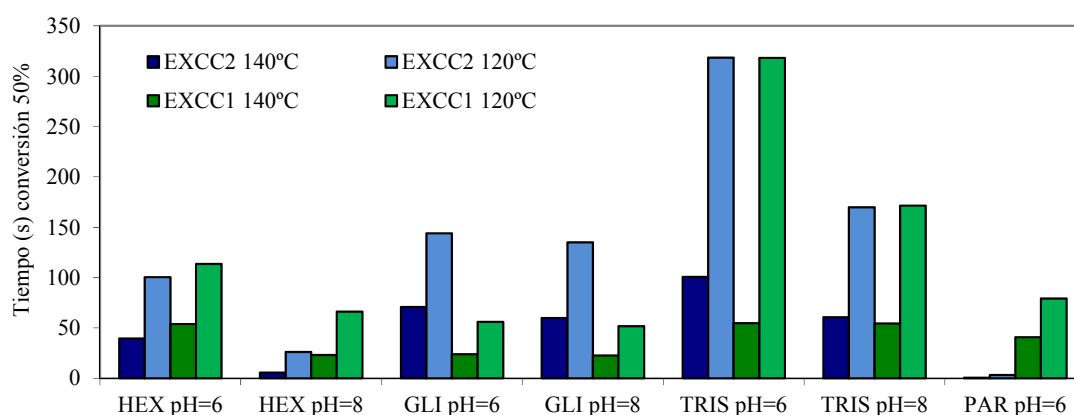


Figura 4.4.11 Tiempo necesario para alcanzar el 50% de conversión para los extractos EXCC1 y EXCC2 con los cuatro endurecedores a 120 y 140°C

La Figura 4.4.11 muestra el tiempo necesario para alcanzar el 50% de conversión en cada combinación endurecedor-tanino. La velocidad de curado con HEX a pH=6 es similar para ambos extractos (a pesar de que la concentración empleada con el extracto EXCC2 ha sido de 10% y con el extracto EXCC1 de 5%), siendo mayor para el extracto EXCC2 cuando se eleva el pH a 8. La reacción de curado con GLI a pH=6 es notablemente más rápida para el extracto EXCC1 que para el EXCC2, presentando un

comportamiento análogo a pH=8.

El PAR ha sido el endurecedor que ha proporcionado una mayor velocidad de curado químico a ambas temperaturas con el extracto EXCC2, siendo también el endurecedor que más se ha visto condicionado por las condiciones de extracción a las que se obtuvo el extracto, obteniéndose valores muy superiores de la velocidad de reacción con el extracto EXCC2 con respecto al extracto EXCC1.

El TRIS, en concordancia con los resultados obtenidos mediante el análisis del tiempo de gel, presenta la menor velocidad de reacción a pH=6 y 120°C independientemente del extracto empleado. Este endurecedor presenta como se aprecia en el termograma correspondiente (Fig. 4.7.3 y 4.7.7) un pico exotérmico desplazado a valores de la temperatura superiores a los demás endurecedores lo que explica el elevado incremento de la velocidad de reacción que muestra a 140°C. Al aumentar el valor del pH a 8 la velocidad de reacción aumenta considerablemente, presentando valores similares para ambos extractos a las temperaturas estudiadas.

Análisis por DSC de un adhesivo preparado con extracto de cáscara de castaña EXCC1, extracto de corteza de eucalipto EXCE y TRIS como endurecedor.

Por último, para evaluar la influencia sobre la reacción de curado de la adición de taninos de carácter hidrolizable, se estudió mediante DSC el curado de un adhesivo preparado con extracto de cáscara de castaña EXCC1 (60%) y extracto de corteza de eucalipto EXCE (40%) empleando un 10% de TRIS como endurecedor a pH=8.

En la Tabla 4.4.3 se presentan a las tres velocidades de calentamiento empleadas la temperatura del máximo del pico exotérmico junto con la correspondiente entalpía de reacción. Como puede observarse no hay una diferencia significativa entre las entalpías de curado del adhesivo preparado por mezcla de los extractos EXCC1 y EXCE y el preparado sólo con extracto EXCC1 (Tabla 4.4.1), lo que demuestra la participación en la reacción de curado de los taninos presentes en el extracto de corteza de eucalipto, que como se determinó anteriormente son mayoritariamente hidrolizables. Sin embargo, la adición de los taninos de corteza de eucalipto sí que provocó una clara reducción de la temperatura a la que se alcanza el máximo del pico exotérmico lo que se refleja también en la velocidad de la reacción de curado. En la Figura 4.4.12 se presenta comparativamente la conversión frente al tiempo para el adhesivo preparado solamente

con extracto de cáscara de castaña EXCC1 y para el preparado con la mezcla de extracto de cáscara de castaña EXCC1 (60%) y extracto de corteza de eucalipto EXCE (40%), empleando en ambos un 10% TRIS como endurecedor. Se observa que a 110 y 120°C, excepto en los instantes iniciales, la velocidad de curado es mayor para el adhesivo preparado con la mezcla de ambos extractos, mientras que a 140°C ambos sistemas presentan curvas conversión-tiempo prácticamente idénticas. Estos resultados sugieren que los taninos hidrolizables en presencia de especies más reactivas, como son los taninos condensados, ven incrementada su reactividad, obteniéndose un adhesivo final que incluso demuestra ciertas mejoras respecto al preparado únicamente con extracto de taninos condensados (ver Apartado 4.5).

Tabla 4.4.3 Temperatura del máximo del pico exotérmico y entalpía de reacción de los adhesivos preparados con extracto de cáscara de castaña EXCC1 y extracto de corteza de eucalipto EXCE empleando TRIS como endurecedor a velocidades de calentamiento de 5, 10 y 20°C

Adhesivo	pH	Velocidad calentamiento (°C/min)	Temperatura máximo (°C)	ΔH (J/g)
60%EXCC1+ 40%EXCE + 10% TRIS	8	5	112,3	39,32
		10	124,6	38,07
		20	139,1	36,43

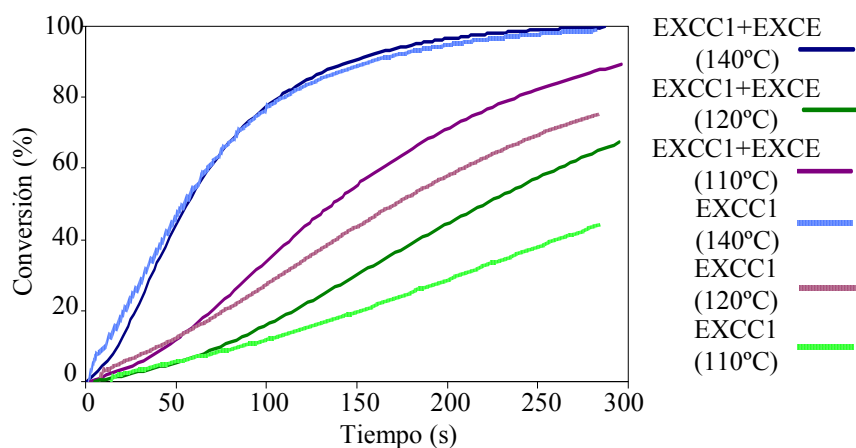


Figura 4.4.12 Conversión vs. tiempo para los adhesivos preparados con extracto de cáscara de castaña EXCC1 y con la mezcla de extracto de cáscara de castaña EXCC1 (60%) y extracto de corteza de eucalipto EXCE (40%), empleando un 10% TRIS como endurecedor a pH=8

4.4.1.2 Análisis de los adhesivos mediante TMA

Mediante la técnica de análisis termomecánico (TMA) se ha analizado la viabilidad técnica de las distintas formulaciones de adhesivo preparadas en función del extracto, endurecedor y pH seleccionados. En las Figuras 4.4.13-4.4.17 se presentan los resultados obtenidos para los adhesivos preparados con los extractos de cáscara de castaña EXCC1 y EXCC2 con los distintos endurecedores empleados, expresados como la variación del Módulo de Young en función de la temperatura.

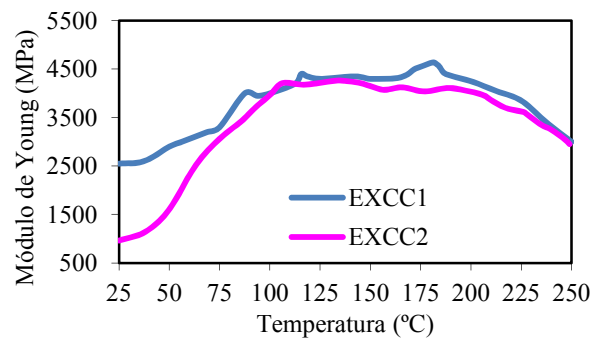


Figura 4.4.13 Módulo de Young en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento de 10°C/min para los adhesivos preparados con los extractos EXCC1 y EXCC2 empleando un 10% de PAR como endurecedor a pH natural

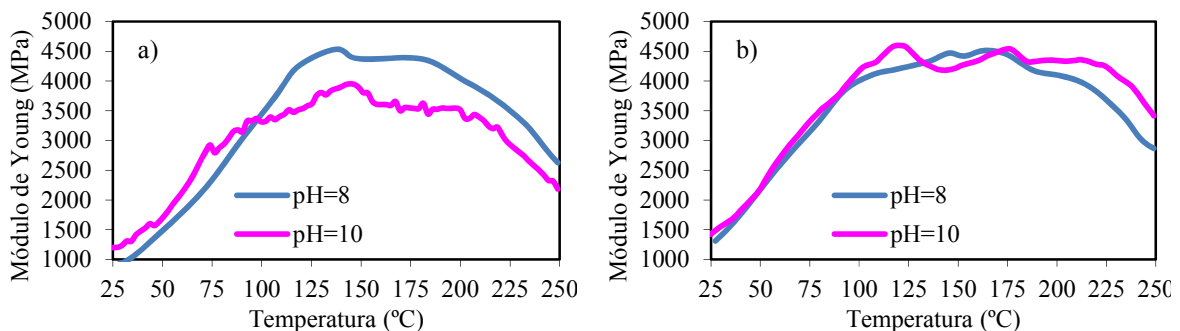


Figura 4.4.14 Módulo de Young en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento de 10°C/min para el adhesivo preparado con los extractos (a) EXCC1 y (b) EXCC2 empleando un 5% de HEX como endurecedor

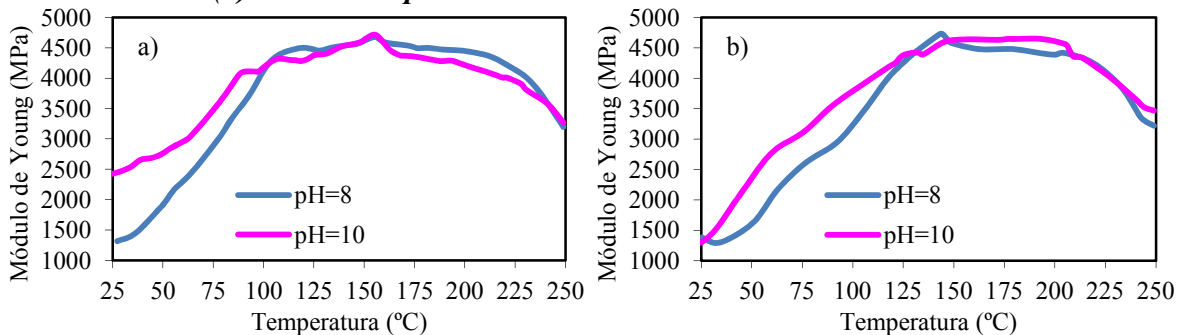


Figura 4.4.15 Módulo de Young en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento de 10°C/min para el adhesivo preparado con los extractos (a) EXCC1 y (b) EXCC2 empleando un 10% de HEX como endurecedor

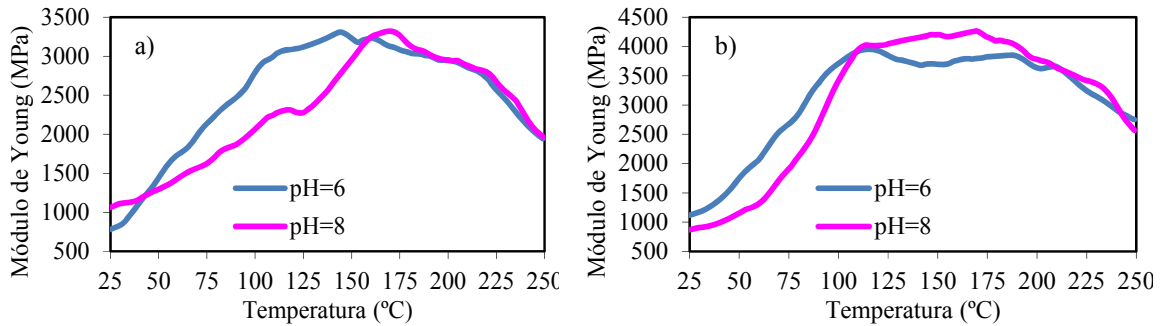


Figura 4.4.16 Módulo de Young en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento de 10°C/min para el adhesivo preparado con los extractos (a) EXCC1 y (b) EXCC2 empleando un 10% de TRIS como endurecedor

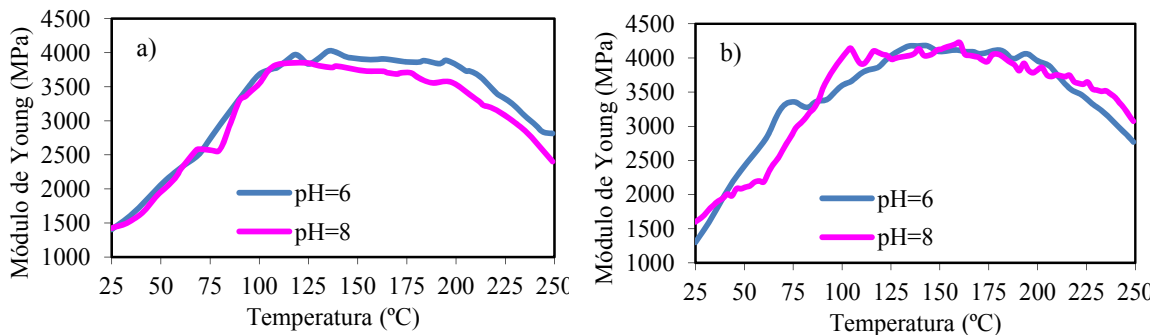


Figura 4.4.17 Módulo de Young en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento de 10°C/min para el adhesivo preparado con los extractos (a) EXCC1 y (b) EXCC2 empleando un 10% de GLI como endurecedor

El análisis mediante TMA resulta útil para la comparación de diferentes adhesivos porque exalta las diferencias existentes entre ellos, lo que sirve como test inicial para la preparación de los adhesivos, que se confirmará analizando los tableros preparados con ellos (Lei *et al.*, 2006). El Módulo de Young (MOE) del sistema madera-adhesivo nos da una buena indicación de la fuerza final del adhesivo experimental. El valor máximo del MOE y el incremento del MOE con el tiempo o la temperatura para el sistema madera-adhesivo, nos sirve para predecir el funcionamiento final del sistema adhesivo ensayado (Lei *et al.*, 2007). Así, la comparación de los resultados obtenidos en los ensayos de TMA se hizo en función del valor máximo obtenido del Módulo de Young (MOE), de la temperatura necesaria para alcanzar dicho valor y de la variación del módulo de Young hasta alcanzar el valor máximo (debido a las diferencias existentes en el valor del MOE inicial).

Como se aprecia en la Figura 4.4.18, en general, los adhesivos preparados con el extracto EXCC2 presentan un mayor valor del MOE que los preparados con el EXCC1, siendo la magnitud de la diferencia dependiente del tipo de endurecedor y pH. El PAR y

el TRIS fueron los endurecedores para los que se encontraron diferencias más significativas entre los resultados obtenidos para ambos extractos. Los adhesivos preparados con el extracto EXCC2 presentaron valores del MOE considerablemente mayores que los preparados con EXCC1 cuando se empleó TRIS como endurecedor a los dos valores de pH ensayados. Por el contrario, el extracto EXCC1 proporcionó mejores resultados cuando se utilizó PAR.

Para ambos extractos la HEX al 10%, es el endurecedor que conduce al mayor valor del MOE tanto a pH=8 como a pH=10. A la concentración de 5% los valores de MOE obtenidos fueron similares para ambos extractos a pH=8 (y similares también a los obtenidos con 10% de HEX), pero experimentó un descenso muy significativo (en torno a un 14%) para el extracto EXCC1 al aumentar el pH a 10. En el caso del GLI el valor de MOE obtenido ha sido siempre ligeramente mayor cuando se empleó el extracto EXCC2 que cuando se empleó el EXCC1, siendo esta diferencia mayor al aumentar el pH.

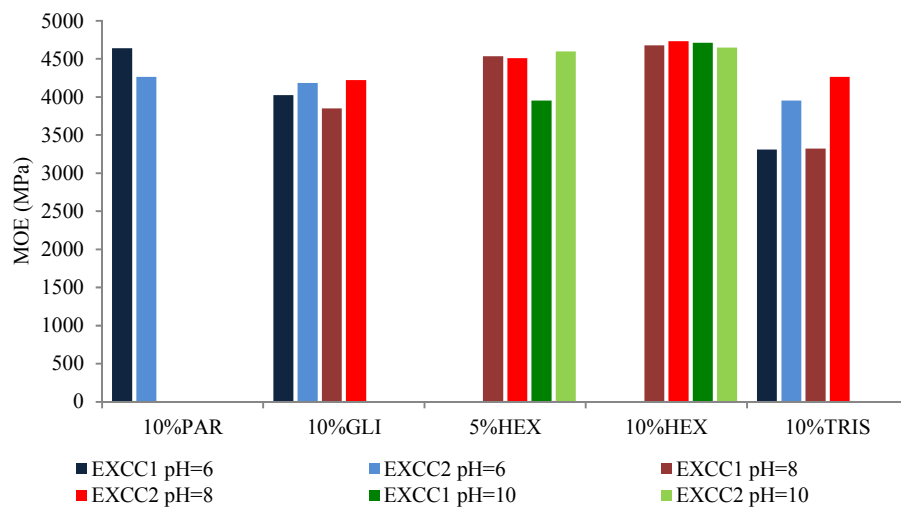


Figura 4.4.18 Valores máximos del módulo de Young (MOE) para los adhesivos preparados con los extractos EXCC1 y EXCC2 y los cuatro endurecedores ensayados

El valor máximo que alcanza el módulo de Young para una muestra dada depende del valor inicial, que es función de las propiedades de las chapas de madera y del tipo y cantidad de adhesivo empleado (Garnier *et al.*, 2002). Aunque se trate de minimizar la influencia de estas variables en los resultados es imposible eliminarla completamente por lo que se ha analizado también el cambio que experimenta el Módulo de Young entre el valor inicial y el valor máximo que alcanza. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.4.19 para todos los adhesivos preparados con los extractos EXCC1 y EXCC2 y los diferentes endurecedores.

Como en el análisis del valor máximo del MOE, las mayores diferencias en los resultados debidas al tipo de extracto empleado, se encontraron cuando se usaron PAR y TRIS como endurecedores. A los dos pHs ensayados Δ MOE fue también significativamente mayor para los adhesivos preparados con el extracto EXCC2 cuando se empleó TRIS como endurecedor. Sin embargo, Δ MOE se redujo para EXCC1 al aumentar el pH de 6 a 8, mientras que el valor máximo era prácticamente el mismo. También es de destacar que empleando PAR como endurecedor, aunque el extracto EXCC1 presentó un valor más alto del MOE, Δ MOE fue considerablemente más bajo que para el extracto EXCC2.

Por lo que respecta a los adhesivos de GLI la variación de Δ MOE en función del tipo de extracto y del pH fue análoga a la observada para el valor máximo del MOE con la excepción del extracto EXCC2 para el cual el valor de Δ MOE obtenido se redujo ligeramente al aumentar el pH (al contrario de lo que ocurrió con el valor de MOE).

El valor más alto de Δ MOE se obtuvo para el adhesivo preparado con los extractos EXCC1 con un 5 % de HEX a pH=8, condiciones que no condujeron al valor máximo de MOE. Por otra parte, el aumento de la concentración de HEX del 5 al 10% favoreció ligeramente los adhesivos preparados con el extracto EXCC2, pero perjudicó claramente los preparados con EXCC1 que experimentaron un descenso significativo de Δ MOE. En general, el aumento del pH de 8 a 10 da lugar a una disminución de Δ MOE, aunque mucho más significativa para los adhesivos preparados con el extracto EXCC1.

Con respecto a la temperatura necesaria para alcanzar el valor máximo del MOE los resultados obtenidos para los diferentes adhesivos preparados se presentan en la Figura 4.4.20. A diferencia del análisis térmico por DSC en el que se encontró que los adhesivos con TRIS requerían temperaturas significativamente más altas para iniciar la reacción de curado, en TMA los valores de MOE más elevados más elevados correspondieron a los adhesivos preparados con el extracto EXCC1 y 10% de PAR como endurecedor a pH=6 y con el extracto EXCC2 y 10% de HEX como endurecedor a pH=10.

En cuanto a los adhesivos con PAR, el preparado con el extracto EXCC1 requirió una temperatura significativamente más alta para alcanzar la máxima resistencia que el preparado con EXCC2. Teniendo en cuenta además que con EXCC2 se alcanzó un valor de Δ MOE considerablemente más alto, este extracto ofrece las mejores propiedades

para trabajar con PAR como endurecedor, lo que se confirmó con los valores de A_I de los tableros de partículas preparados (0,58 MPa con EXCC2 frente a 0,48 MPa con EXCC1 (Apartado 4.5.1)), aunque fue previamente descartado para su aplicación debido a su corto tiempo de vida útil.

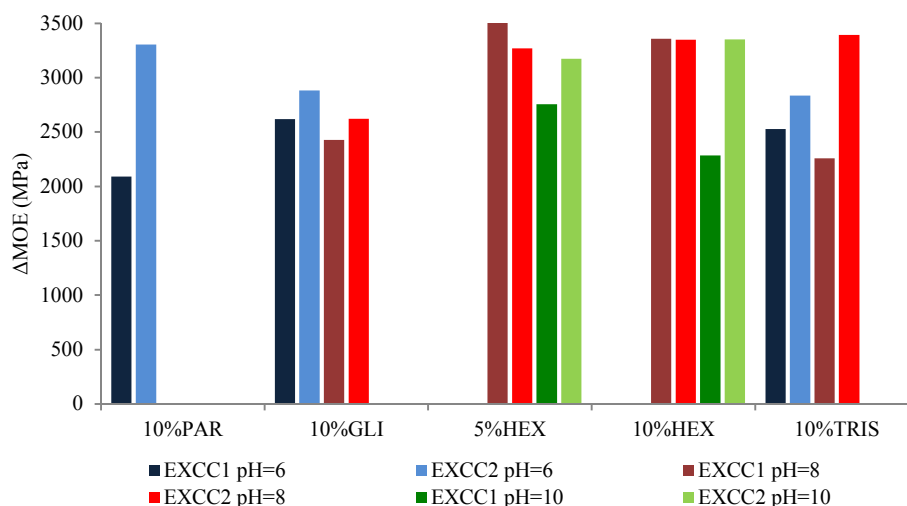


Figura 4.4.19 Variación del módulo de Young desde el inicio hasta que se alcanza el valor máximo para los adhesivos preparados con los extractos EXCC1 y EXCC2 y los cuatro endurecedores ensayados

Empleando TRIS como endurecedor se observa un claro aumento de la temperatura a la que se alcanza el MOE máximo al aumentar el pH de 6 a 8, efecto que se vio acentuado al emplear el extracto EXCC2. Teniendo en cuenta que tanto el MOE como el Δ MOE fueron superiores para el extracto EXCC2 a pH=8, estas deberían ser las condiciones más adecuadas para el empleo de TRIS como endurecedor. Estos resultados se aplicaron en la preparación de tableros de partículas, pero no se encontraron diferencias significativas en los valores de cohesión interna de los tableros preparados con ambos extractos (0,58 MPa con EXCC2 y 0,62 MPa con EXCC1 (Apartado 4.5.1)).

Para los adhesivos preparados con GLI a pH=6 no hay una influencia clara del tipo de extracto sobre la temperatura necesaria para alcanzar el MOE máximo, pero al aumentar el pH esta temperatura es significativamente mayor para el extracto EXCC2. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para las tres variables analizadas empleando GLI como endurecedor, el extracto EXCC2 a pH=6 es el recomendado, seguido del extracto EXCC1 también a pH natural. No obstante, las diferencias derivadas del tipo de extracto empleado son poco significativas lo que se confirmó al analizar los resultados de cohesión interna de los tableros de partículas preparados (0,44 MPa con EXCC1 y 0,40 MPa con EXCC2 (Apartado 4.5.1)).

Para la HEX se encontró, en general, un aumento de la temperatura necesaria al incrementar la concentración de endurecedor del 5 al 10% y al aumentar el pH de 8 a 10 para ambos extractos, como se comentó anteriormente la temperatura más elevada correspondió al adhesivo que presentó el valor más elevado del MOE, es decir, el preparado con EXCC2 y 10% de HEX a pH=10. La temperatura necesaria puede reducirse considerablemente disminuyendo la concentración de HEX del 10 al 5%, sin que el valor máximo del MOE o Δ MOE se reduzca significativamente. El mayor valor de Δ MOE, y la menor temperatura necesaria para alcanzar el MOE máximo, hace que el extracto EXCC1 con 5% de HEX a pH=8 sea el recomendado, lo cual se vio reflejado en los valores de cohesión interna de los tableros de partículas preparados (0,60 MPa con EXCC1 y 0,48 MPa con EXCC2 (Apartado 4.5.1)).

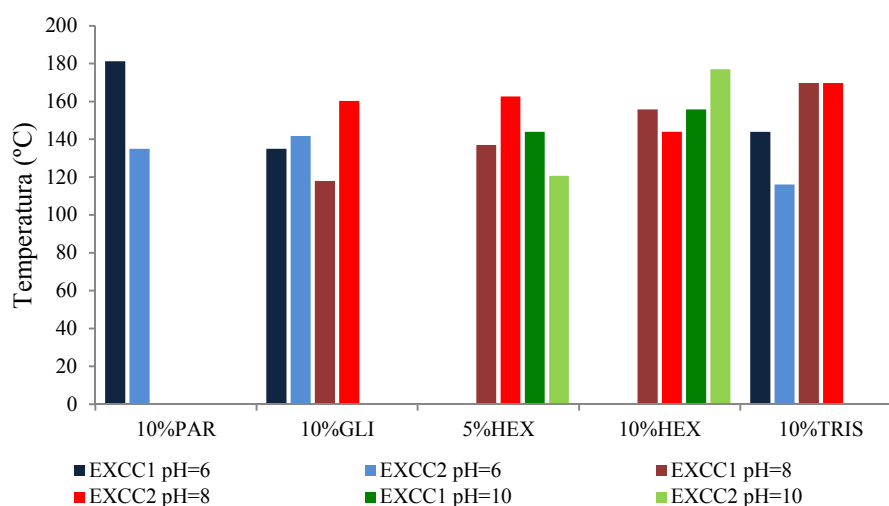


Figura 4.4.20 Temperatura a la que se alcanza el valor máximo del módulo de Young (MOE) para los adhesivos preparados con los extractos EXCC1 y EXCC2 y los cuatro endurecedores ensayados

4.4.1.3 Análisis del curado mecánico por DMA

Con el fin de completar el estudio de la cinética de curado de los adhesivos preparados con taninos de la cáscara de castaña se aplicó la técnica de DMA para evaluar el grado de curado mecánico que caracteriza el curado del adhesivo en términos de la tasa de desarrollo de rigidez, mientras que mediante DSC se evalúa la velocidad y el grado de conversión química. En las Figuras 4.4.21 a y b se muestra la variación del módulo de almacenamiento (M') con el tiempo a 80°C para adhesivos preparados con los extractos EXCC1 y EXCC2, respectivamente, empleando HEX, TRIS y GLI como endurecedores.

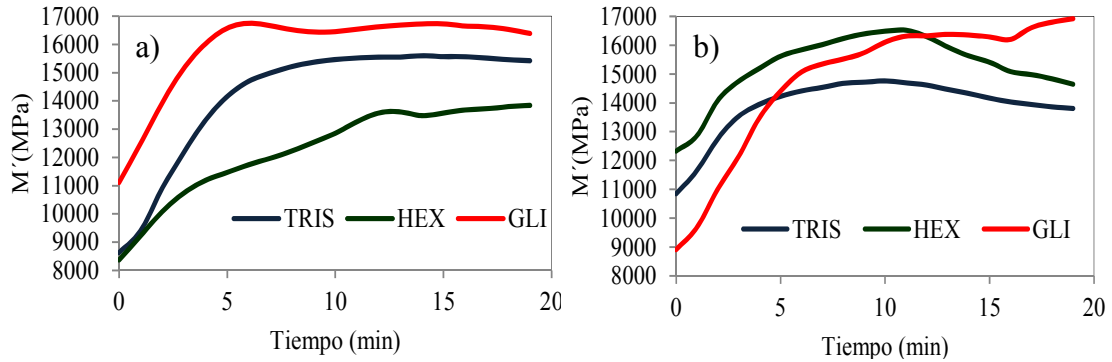


Figura 4.4.21 Variación del módulo de almacenamiento (M') con el tiempo a 80°C para los adhesivos preparados con los extractos EXCC1 (a) o EXCC2 (b) y 10% de HEX, TRIS y GLI como endurecedores a $\text{pH}=8$

En ambos extractos la rigidez máxima correspondiente al punto final de la reacción de curado (M'_{max}) se consiguió para los adhesivos preparados empleando GLI como endurecedor. Para el extracto EXCC1 disminuyó en el orden $\text{GLI} > \text{TRIS} > \text{HEX}$ (Figura 4.4.21a) mientras que para EXCC2 $\text{GLI} \approx \text{HEX} > \text{TRIS}$ (Figura 4.4.21b). En este caso, para los adhesivos de HEX y TRIS, la disminución observada del módulo de almacenamiento después de alcanzar su valor máximo se puede atribuir a las reacciones de degradación térmica. La rigidez máxima de los adhesivos de GLI no dependió significativamente del extracto empleado mientras que cuando se emplearon HEX y TRIS como endurecedores, la máxima rigidez se alcanzó con los extractos EXCC2 y EXCC1, respectivamente.

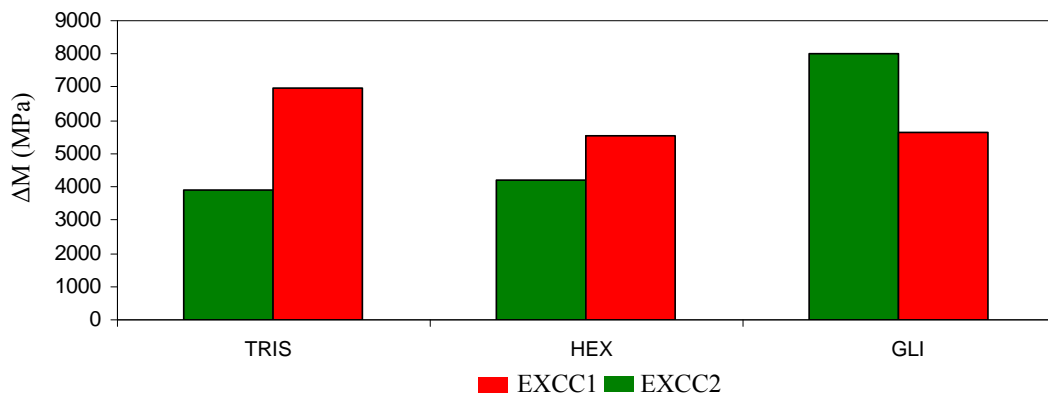


Figura 4.4.22 Variación del módulo de almacenamiento hasta alcanzar el valor máximo para los adhesivos preparados con los extractos EXCC1 o EXCC2 y HEX, TRIS y GLI como endurecedores a $\text{pH}=8$ y 80°C

Se analizó también la variación máxima del módulo de almacenamiento (Figura 4.4.22) que para el extracto EXCC2 sigue la misma pauta que el módulo de almacenamiento máximo, aunque en el caso del GLI la diferencia con los demás

endurecedores es mucho más significativa que la encontrada al comparar el módulo. Sin embargo, en el caso del extracto EXCC1 el TRIS fue el endurecedor con el que se consiguió un mayor aumento del módulo de almacenamiento, presentando la HEX y el GLI valores muy similares.

El grado de curado mecánico se calculó en base a los cambios del módulo de almacenamiento con el tiempo a una temperatura fija mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Conversion mecanica (\%)} = \left[\frac{M'_{\max} - M'(t)}{M'_{\max} - M'_{\min}} \right] \times 100 \quad (4.4.1)$$

donde $M'(t)$ es el valor del módulo de almacenamiento en un instante dado t , M'_{\min} es el valor del módulo de almacenamiento cuando empezó a aumentar de forma pronunciada (0% de conversión mecánica) y M'_{\max} es el máximo de la curva M (100% de conversión mecánica).

Como se muestra en la Figura 4.4.23, donde se presenta la variación del grado de curado mecánico con el tiempo, para el extracto EXCC1 la velocidad de curado mecánico disminuyó en el orden GLI>TRIS>HEX, mientras que para el extracto EXCC2 en el orden TRIS≈HEX>GLI.

Comparando estos resultados con los obtenidos anteriormente para la velocidad de curado químico, se observa que para los adhesivos preparados con el extracto EXCC2, la mayor velocidad de curado mecánico se consiguió para el adhesivo de TRIS que mostró la menor velocidad de curado químico, Este comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta que para el adhesivo con TRIS hay un rápido aumento de las propiedades mecánicas para bajos niveles de curado químico. En los adhesivos preparados con el extracto EXCC1 el GLI mostro la mayor velocidad de curado mecánico y químico, seguido del TRIS (el cual también presentaba la menor velocidad de curado químico con el extracto EXCC1) y de la HEX (a pesar de ser junto con el GLI el endurecedor que presenta una mayor velocidad de curado químico). Además, para un adhesivo dado la velocidad de curado mecánico fue superior a la de conversión química. Así, a 80°C en 5 minutos se logró alrededor del 80% de curado mecánico para el adhesivo de EXCC2 y TRIS, mientras que fueron necesarios 120°C para obtener en 5 minutos el mismo grado de curado químico. Sin embargo en el adhesivo preparado con el extracto EXCC1 y GLI o HEX tardó menos de 1 minuto en alcanzarse el 80% de la conversión química (a 120°C), mientras que fueron necesarios unos 3,5 minutos con GLI y 8,5 minutos con HEX para alcanzar el mismo porcentaje de curado mecánico

(80°C).

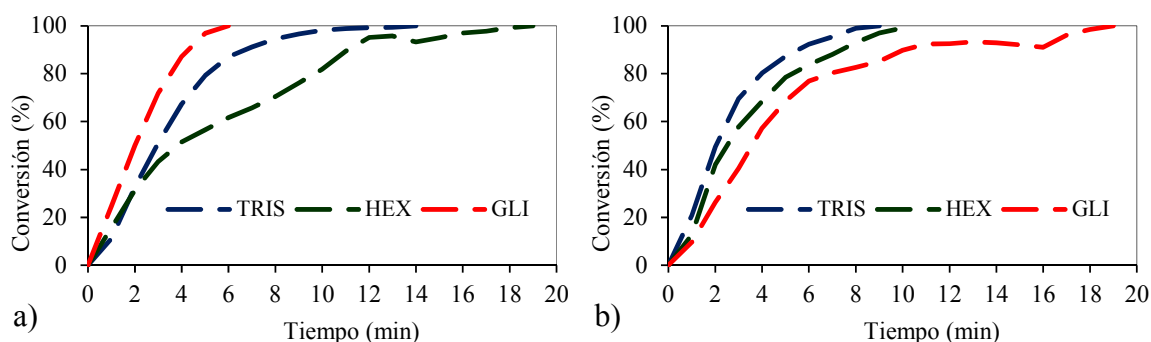


Figura 4.4.23 Grado de curado mecánico frente al tiempo para los adhesivos preparados con los extractos EXCC1 (a) o EXCC2 (b) y TRIS), HEX y GLI como endurecedores a pH=8 y 80°C

En relación a los resultados obtenidos mediante TMA, comparando el efecto del extracto en los adhesivos preparados se vio que los que necesitaron una mayor temperatura (y por tanto un tiempo más elevado) para alcanzar el valor de MOE máximo, son los que han conducido a una menor velocidad de curado mecánico a 80 °C en los casos de los endurecedores HEX (156°C con EXCC1 y 144°C con EXCC2) y GLI (118°C con EXCC1 y 160°C con EXCC2). En el caso del TRIS, sin embargo se aprecia una ligero aumento de velocidad de curado mecánico al emplear el extracto EXCC1, a pesar de que los adhesivos preparados con los dos extractos presentaron una temperatura para alcanzar el MOE máximo igual.

Finalmente, se estudió también por DMA el curado mecánico de adhesivos preparado con mezclas de taninos de tipo condensado (extractos de cáscara de castaña EXCC1) e hidrolizable (extractos de corteza de eucalipto EXCE), en cantidades variables, 60% EXCC1 y 40% EXCE o 40% EXCC1 y 60% EXCE, con un 10% de TRIS como endurecedor a pH=8. En la Figura 4.4.24 se presenta comparativamente para los dos adhesivos indicados y el previamente preparado sólo con extractos EXCC1, la variación del módulo de almacenamiento con el tiempo a 80°C y en la Figura 4.4.25 la correspondiente variación con el tiempo del grado de curado mecánico calculado de acuerdo con la ecuación 4.4.1.

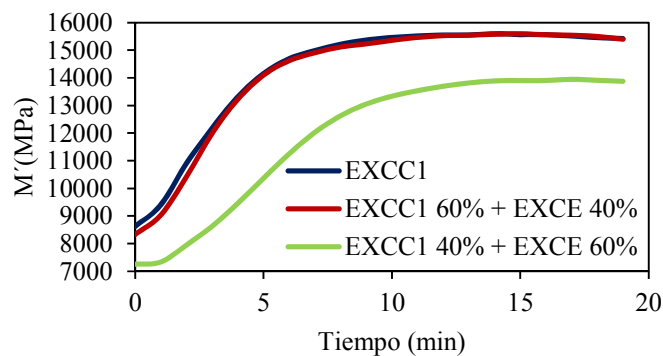


Figura 4.4.24 Variación del módulo de almacenamiento (M') con el tiempo a 80°C para los adhesivos preparados con extractos de cáscara de castaña (EXCC1) y corteza de eucalipto (EXCE): 100% EXCC1, 60% EXCC1+40%EXCE y 40% EXCC1+60% EXCE, y 10% de TRIS como endurecedor

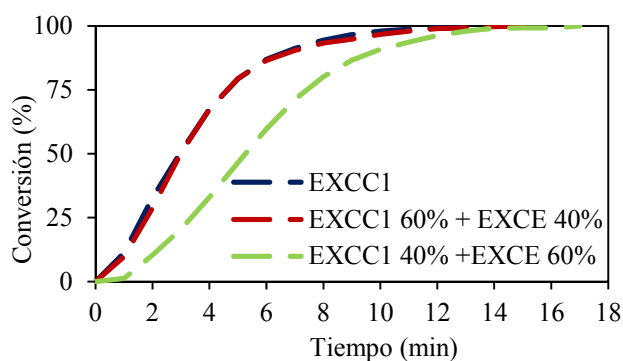


Figura 4.4.25 Grado de curado mecánico frente al tiempo para los adhesivos preparados con extractos de cáscara de castaña (EXCC1) y corteza de eucalipto (EXCE): 100% EXCC1, 60% EXCC1+40%EXCE y 40% EXCC1+60% EXCE, y 10% de TRIS como endurecedor a $\text{pH}=8$ y 80°C

Como se observa en la Figura 4.4.24, la mezcla de los extractos de cáscara de castaña y corteza de eucalipto en la relación 60/40 (p/p), proporciona un resultado análogo al obtenido para un 100% de extractos de cáscara de castaña. Más aún, como se encontró previamente en el estudio del curado por DSC la velocidad de curado químico se mantiene o incluso aumenta, dependiendo de la temperatura, en presencia de extractos de corteza de eucalipto (Apartado 4.4.1.1). Sin embargo, cuando la relación se reduce a 40/60 hay un descenso significativo en el valor máximo que alcanza el módulo de almacenamiento y en la velocidad de curado mecánico (Fig 4.4.25). Por tanto, la incorporación de los extractos de corteza de eucalipto a los adhesivos estudiados está limitado a un porcentaje comprendido entre el 40-60% para no afectar de forma significativa a las propiedades mecánicas del adhesivo. Este resultado se confirmó con el análisis de los tableros preparados con ellos (Apartado 4.5.2).

4.4.2 Caracterización estructural de los adhesivos

Análisis mediante espectroscopia FTIR

En la Figura 4.4.26 se presentan los espectros FTIR del extracto de cáscara de castaña EXCC1 curado sin adición de endurecedor y de los adhesivos obtenidos por curado de una mezcla de dicho extracto con los distintos endurecedores estudiados, en las condiciones que se seleccionaron previamente basándose en el tiempo de vida útil (Apartado 4.3), esto es: GLI 10% a pH natural (≈ 6); HEX 5%, pH = 8; TRIS 10%, pH = 8 y PAR 10%, pH = 6, calentando entre 25 y 200°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

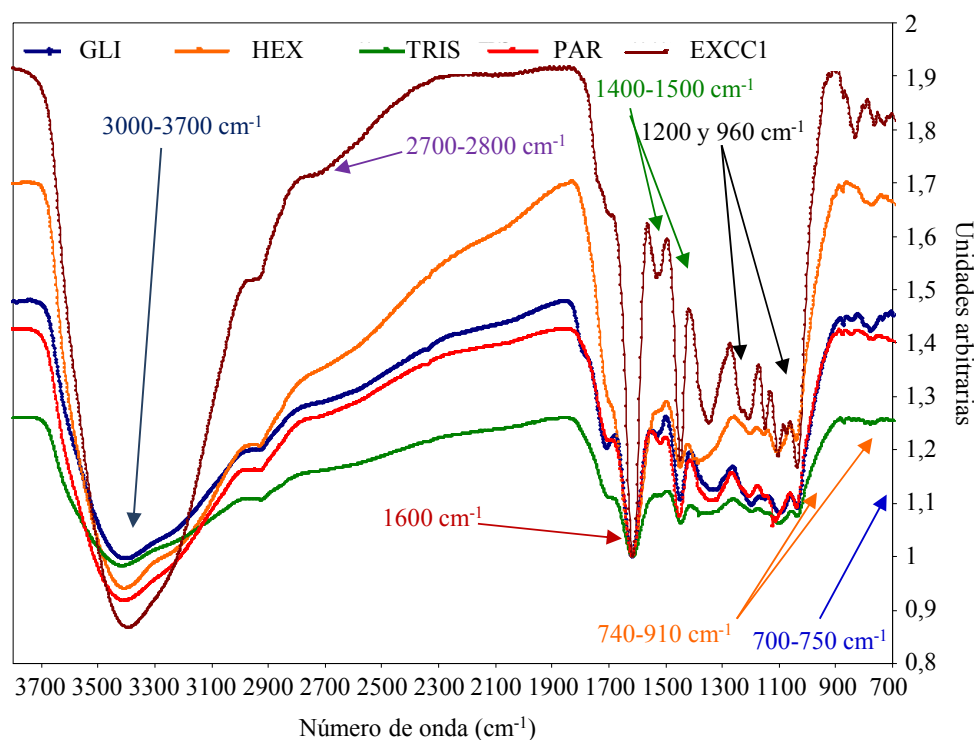


Figura 4.4.26 Espectros FTIR del extracto de cáscara de castaña (EXCC1) curado sin endurecedor y de los adhesivos obtenidos del curado de una mezcla de EXCC1 con GLI 10% (pH=6), HEX 5% (pH=8), TRIS 10% (pH=8) y PAR 10% (pH=6)

La asignación de las bandas se ha hecho teniendo en cuenta los trabajos realizados por Kim y Kim, (2003), Pichelin et al., (1999) y Lee et al., (2002).

Los espectros se analizaron comparando las intensidades relativas de las bandas, utilizando como referencia la banda a 1600 cm^{-1} , la cual es característica de la elongación de los dobles enlaces aromáticos (C=C) de los núcleos del anillo aromático. La intensa banda presente en la región de 3000–3700 cm^{-1} está asociada a los modos de

vibración de estiramiento (“stretchings”) de los grupos -OH del anillo aromático y de los grupos metilol del extracto libres. Normalmente, la reacción más importante en el proceso de curado de un adhesivo es la condensación de los grupos metilol (-CH₂OH) con las posiciones activas libres (no enlazadas) de otros anillos fenólicos lo que hace que como se observa en la figura 4.4.26 la intensidad relativa de esta banda se reduzca a medida que el adhesivo alcanza un mayor grado de polimerización (Kim y Kim, 2003).

La contribución del endurecedor (α) en el proceso de curado (Figura 4.4.27) se determinó a partir de las áreas de las bandas de los OH de los grupos fenólicos para el extracto curado sin endurecedor y el adhesivo correspondiente según la ecuación:

$$\alpha = \frac{A_E - A_H}{A_E} \times 100 \quad (4.4.1)$$

donde A_E es el área de la banda del OH para el extracto curado solo y A_H es el área de la misma banda en el espectro del extracto curado con endurecedor. Como se observa en la figura 4.4.27, el PAR y el TRIS son los endurecedores que aportan una mayor reducción de la banda de los grupos hidroxilo fenólicos, lo que implicará por tanto, un mayor grado de entrecruzamiento en los taninos debido a la formación de enlaces puente de metileno. En el caso de la HEX, la formación de puentes de bencilamina es también responsable del entrecruzamiento obtenido (Pichelín et al., 1999; Kim y Kim, 2003).

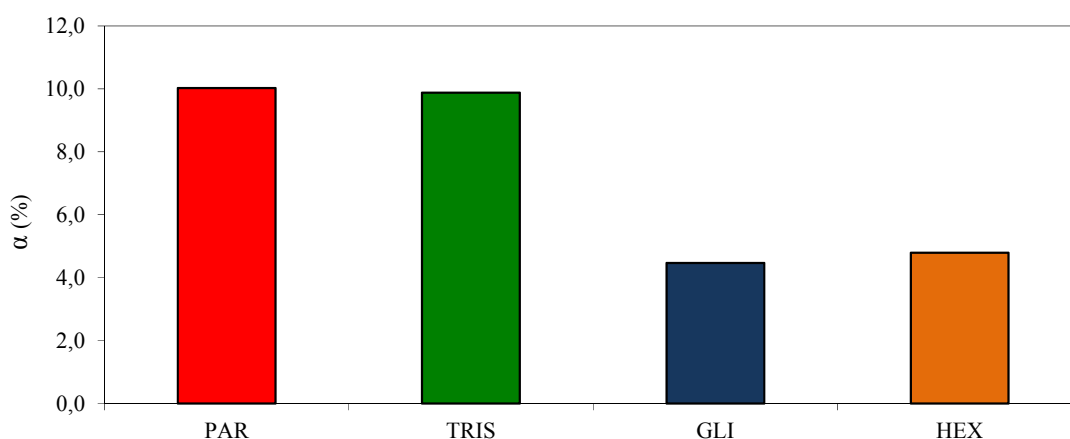


Figura 4.4.27 Contribución del endurecedor en el proceso de polimerización del tanino

Las bandas presentes en la región de 2700-2800 cm⁻¹ están asociados a los modos de estiramiento de los grupos -CH del núcleo bencénico, de los grupos metileno (-CH₂-)

y de los puentes de dimetiléter (-CH₂OCH₂-) y metileno (-CH₂-) presentes en el adhesivo. Las vibraciones de deformación de los enlaces C-C en los grupos fenólicos absorben en la región de 1400-1500 cm⁻¹. Este grupo no participa en ninguna reacción química durante el proceso de polimerización, sin embargo, la banda se reduce durante el proceso de curado (Figura 4.4.26), debido a que la polimerización supone una contracción de volumen en el sistema (Lee et al., 2002; Kim y Kim, 2003). El área relativa de estas bandas sigue el siguiente orden: HEX > GLI > PAR > TRIS, lo que indica que se ha producido un mayor grado de polimerización al utilizar TRIS como endurecedor.

Las bandas a 1200 y 960 cm⁻¹ debidas a la vibración de estiramiento de los enlaces C-O y O-H de los compuestos fenólicos se reducen en el caso de los adhesivos, lo que, como se ha explicado previamente, indica la reacción de entrecruzamiento entre los distintos oligómeros polifenólicos. El área relativa de la banda a 1200 cm⁻¹ es menor para el adhesivo obtenido con TRIS, lo que indica de nuevo que el nivel de polimerización obtenido es mayor en este caso que el conseguido con los otros tres endurecedores.

Los modos de vibración debidos a la deformación de los enlaces C-H de los anillos bencénicos producen bandas de absorción en la región de 740-910 cm⁻¹ (Kim y Kim, 2003). Estos grupos desaparecen durante el proceso de polimerización, por lo que una baja intensidad de las bandas correspondientes en el espectro indica un mayor grado de curado del extracto. Así, estas bandas son más intensas en el espectro del extracto curado en ausencia de endurecedor (Figura 4.4.26), lo que indica que en estas condiciones se produce una polimerización incompleta del tanino. Cuando se utiliza GLI y HEX también se aprecia la presencia de estas bandas, lo que indicaría que la polimerización obtenida con estos dos endurecedores es menor que cuando se utiliza TRIS o PAR. Para la HEX se encontró que durante el proceso de polimerización no se producen únicamente puentes de metileno sino que aparecen también en gran medida puentes de bencilamina (Pichelin *et al.*, 1999), como se indicó anteriormente, cuya banda de vibración debida a las flexiones simétricas fuera del plano aparecen en la región de 700-750 cm⁻¹ (Smith, 1999), por lo que se solaparían con las anteriores.

Análisis por RMN-¹³C

El extracto EXCC1 curado sin adición de endurecedor y los adhesivos obtenidos de la mezcla de dicho extracto con cada uno de los cuatro endurecedores ensayados en las condiciones seleccionadas previamente, se analizaron también por RMN-¹³C. Los espectros obtenidos se muestran en las Figuras 4.4.28-4.4.32 y en las Tablas 4.4.4-4.4.8 la asignación de las bandas que se realizó según Pizzi, (1994), Pichelin *et al.*, (1999) y Pizzi y Tekely, (1995), junto con las intensidades relativas de las bandas calculadas tomando como referencia la intensidad de la banda de los C3' y C4' (Pizzi y Stephanou, 1994).

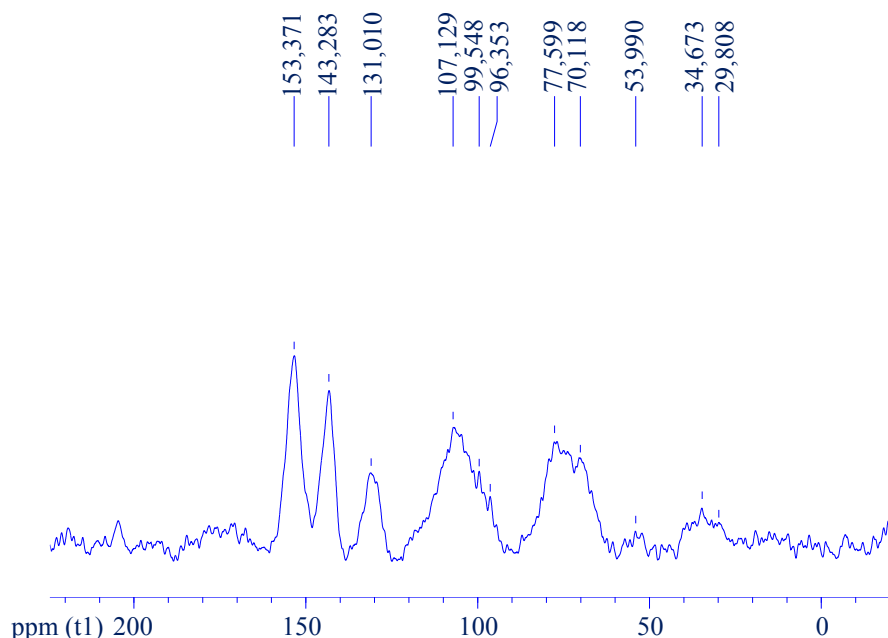


Figura 4.4.28 Espectro RMN-¹³C del extracto EXCC1 curado sin adición de endurecedor

La presencia de las bandas de baja intensidad debidas a las estructuras quinoides y enólicas características del ácido catequínico (170-200 ppm), tanto en el espectro del extracto EXCC1 curado en ausencia de endurecedor (Figura 4.4.28) como en los espectros de los adhesivos (Figuras 4.4.29-4.4.32), indica que el reordenamiento de la estructura de dicho ácido se ha producido aunque no en gran medida (Ohara y Hemingway, 1991). Excepto cuando se utiliza GLI como endurecedor, el ligero

descenso en la intensidad de la banda debida a los carbonos C5 y C7 a 150-154 ppm para todos los adhesivos indica que la proporción de estructuras quinoides en el extracto curado era baja, puesto que la intensidad de esta banda indica el porcentaje de carbonos en estas posiciones que se han transformado en estructuras quinoides no aromáticas (Pizzi, 1995).

Tabla 4.4.4 Asignación de las bandas del espectro del extracto EXCC1 curado en ausencia de endurecedor

Asignación de carbonos	Rango de desplazamiento teórico (ppm)	Valores experimentales (ppm)	Intensidad relativa respecto a la banda a 144 ppm (%)
C=O	170-200	204,56	13,81
		178,13	10,51
		170,71	12,32
C5,C7,C9	160-155	153,37	120,81
C3', C4'	148-145	143,28	100
C1'	131-129	131,01	45,80
C6'	121-120	no se detecta	0
C5', C2'	120-116	no se detecta	0
C4-C8 C4-C6	105	107,13	71,76
C10	101	99,55	45,54
C6,C8	98-96	96,35	29,33
C2	86-83	81,43	53,44
		79,20	44,24
		77,60	66,89
C3	71-68	70,12	54,45
		66,89	33,07
(-CH ₂ -) puentes metileno	37	39,06	12,34
	33	34,67	24,55
C4	27-28	29,81	12,67

En relación al espectro del extracto EXCC1 sin curar (Figura 4.2.13), se aprecia un notable aumento de la banda en torno a 105 ppm debida al incremento de los enlaces interflavonoides C4-C6 y C4-C8 lo que confirma que se ha producido el proceso de autocondensación.

Al observar el espectro correspondiente al extracto acuoso de cáscara de castaña EXCC1 curado con PAR (Figura 4.4.29) y compararlo con el del extracto curado sin endurecedor las principales diferencias que se encuentran son una disminución de la intensidad de la banda debida a los carbonos C5, C7 y C9 del anillo flavonoide A, un aumento de la banda debida al carbono C1' que además se desplaza ligeramente hasta 132,0 ppm, la aparición de las bandas debidas a los carbonos C5' y C2' (lo que sugiere un comportamiento similar a los extractos comerciales de mimosa y de nuez de pacana (Pizzi y Stephanou, 1994)), y un aumento de la intensidad de las bandas entre 33 y 37 ppm debidas a la formación de los puentes metileno interflavonoides. Además, cuando se utiliza PAR como endurecedor se detecta una banda a 84 ppm debida a la presencia de formaldehído libre, lo que sugiere que el adhesivo puede presentar una mayor emisión de formaldehído (Ferg *et al.*, 1993) que otros adhesivos preparados con otros endurecedores.

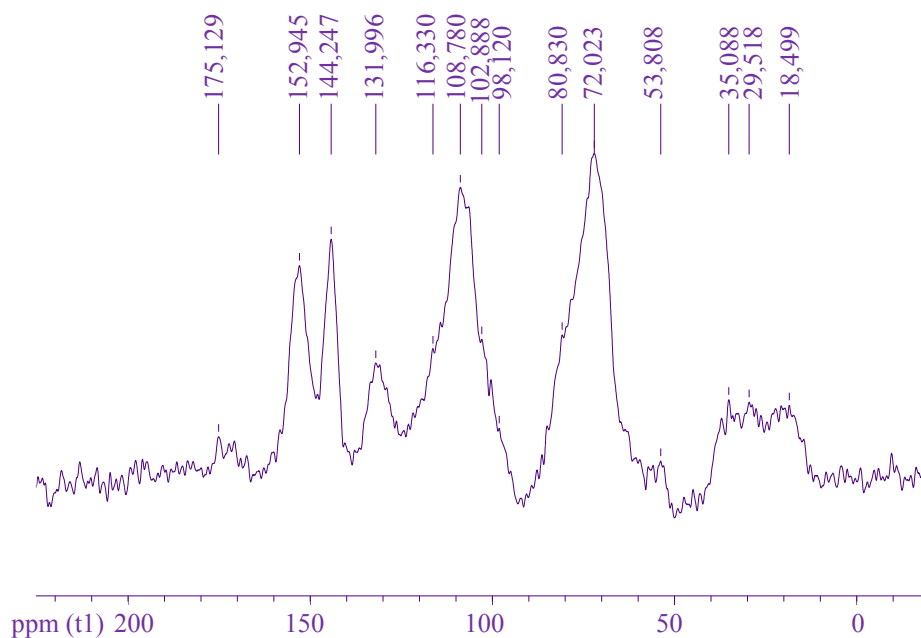


Figura 4.4.29 Espectro RMN-¹³C del extracto EXCC1 curado con 10% de PAR a pH=6

Tabla 4.4.5 Asignación de las bandas del espectro del extracto EXCC1 curado con PAR a pH=6

Asignación de carbonos	Rango de desplazamiento teórico (ppm)	Valores experimentales (ppm)	Intensidad relativa respecto a la banda a 144 ppm (%)
C=O	170-200	175,13	25,99
		170,80	24,34
C5,C7,C9	160-155	158,28	28,54
		152,95	90,12
C3', C4'	145-148	144,25	100
C1'	131-129	132,00	53,62
C6'	120-121	119,42	40,16
C5', C2'	120-116	116,33	59,01
C4-C8 C4-C6	105	106,47	112,19
C10	101	100,38	47,36
C6,C8	98-96	98,12	29,10
Formaldehído libre HO-CH ₂ OH	84	84,97	29,99
C2	86-83	80,83	64,12
C3	71-68	72,02	132,18
Puentes metileno (-CH ₂ -)	37	37,09	32,88
	33	35,09	39,81
C4	27-28	27,60	35,49

La HEX, como se ha explicado previamente, presenta, dos posibles mecanismos de unión interflavonoide, que normalmente, coexisten en el adhesivo final, esto es, la unión por puentes metileno y la unión mediante puentes bencilamina (Pichelin *et al.*, 1999). Las bandas que aparecen a 31 y 41 ppm en el espectro del extracto EXCC1 curado con HEX (Figura 4.4.30) corresponden a los puentes metileno, similares a los que se forman al utilizar PAR como endurecedor, y las bandas a 59, 53, 49 ppm corresponden a los puentes tribencilamina, dibencilamina y monobencilamina, respectivamente (Sojka *et al.*, 1981).

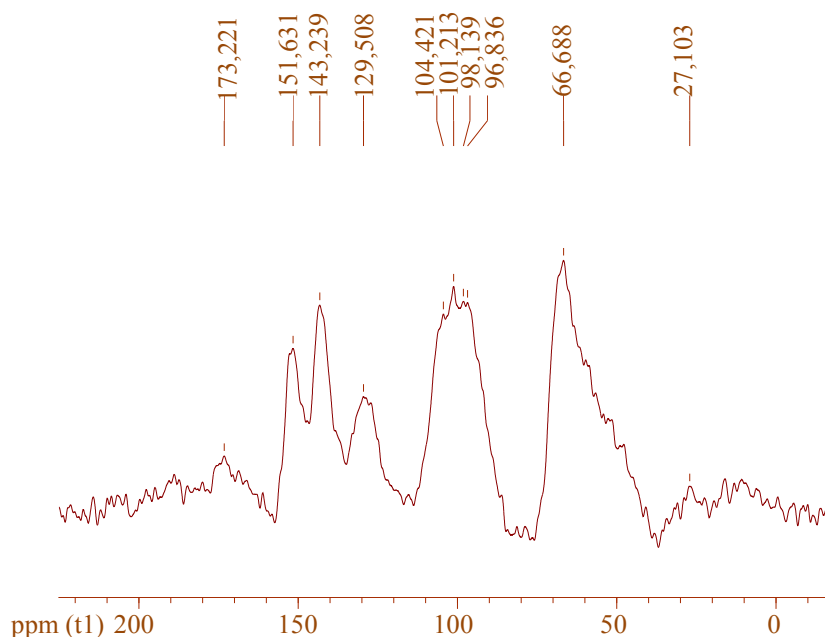


Figura 4.4.30 Espectro RMN-¹³C del extracto EXCC1 curado con 5% de HEX a pH=8

Las intensidades relativas de estas bandas (Tabla 4.4.6) indican que, en este adhesivo, la unión entre las distintas unidades de flavonoides se produjo, principalmente, por puentes de bencilamina; en general, cuanto más reactivo es el tanino mayor será la proporción de puentes bencilamina que de puentes metileno (Pizzi y Tekely, 1995). En este caso, los puentes tribencilamina son los mayoritarios (74,5% frente a 52,1 y 40,6%).

La intensidad de las bandas en la región de 83-93 ppm en la que aparecen además de la banda correspondiente al carbono C2, las bandas debidas a la presencia de formaldehído, se reduce respecto a sus valores para el extracto curado en ausencia de endurecedor y es menor que cuando se utilizan los otros endurecedores, lo que indica que la HEX reaccionó formando puentes bencilamina, en lugar de descomponerse en formaldehído y amoníaco (Pichelin *et al.*, 1999).

Tabla 4.4.6 Asignación de las bandas del espectro del extracto EXCC1 curado con HEX a pH=8

Asignación de carbonos	Rango de desplazamiento teórico (ppm)	Valores experimentales (ppm)	Intensidad relativa respecto a la banda a 144 ppm (%)
C=O	170-200	204,05	20,04
		188,90	28,46
		180,02	25,18
		173,22	36,24
-CH ₂ =N-	166	166,16	25,94
H ₂ C=N-CH ₂ ⁺ o HN=CH-NH-CH ₂ -	164	163,8	20,16
HN=CH-N(CH ₂ -)CH ₂ -	160	161,12	20,65
C5, C7, C9	160-155	151,63	81,73
C3', C4'	148-145	143,24	100
C1'	131-129	129,51	61,32
C6'	120-121	Banda solapada	--
C5', C2'	120-116	119,40	21,87
C4-C8 C4-C6	105	104,42	96,16
C10	101	101,21	107,89
C6, C8	96-98	98,14	101,59
C2	86-83	86,16	19,68
C3	71-68	Banda solapada	--
HN=CH-NH-CH ₂ -OH	66	66,69	118,88
	64	63,45	91,26
Puente tribencil-amina	57-58	58,69	74,52
Puente dibencil-amina	50-51	52,70	52,08
Puente monobencil-amina	44-49	48,98	40,64
Puentes metileno (-CH ₂ -)	37	40,88	14,67
	33	30,95	16,39
C4	27-28	27,10	23,48

En la Figura 4.4.31, que muestra el espectro del adhesivo curado del extracto EXCC1 con TRIS, se observa que aumentan las intensidades de las bandas debidas a los carbonos C6', C2' y C5', (al igual que cuando se utilizó PAR y GLI) respecto al tanino curado en ausencia de endurecedor y a cuando se utiliza HEX como endurecedor.

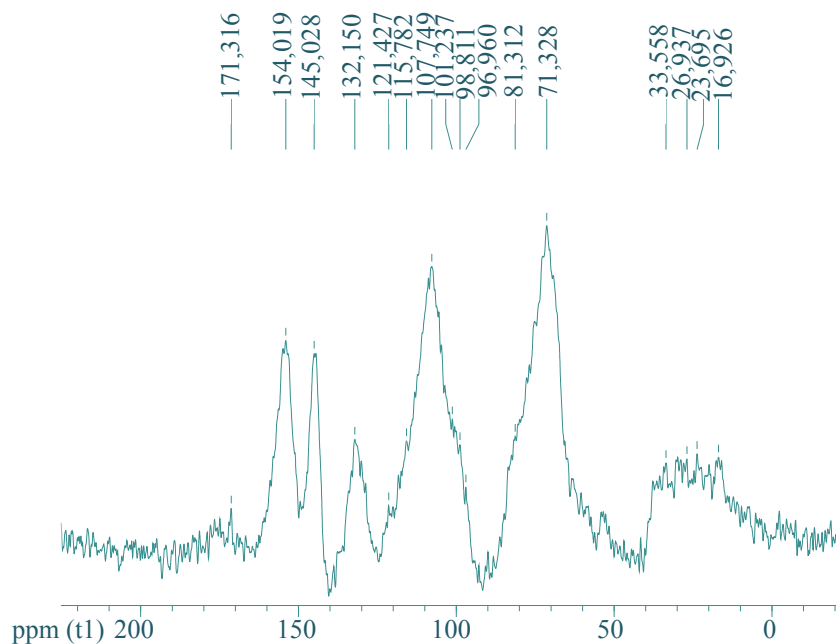


Figura 4.4.31 Espectro RMN- ^{13}C del extracto EXCC1 curado con 10% de TRIS a pH=8

Por otra parte, las bandas a 96-98 ppm de los carbonos C6 y C8 son menos intensas debido a la participación de dichos carbonos en la formación de los enlaces interflavonoides por puentes de metileno, pero se reducen menos que cuando se utiliza PAR. La aparición de bandas en la región de 50-58 ppm indica que también se producen uniones por puentes de bencilamina, aunque en menor medida que cuando se utilizó HEX. Estos resultados, además de que las bandas debidas a los puentes metileno formados son más intensas, hacen pensar que el grado de polimerización es mayor con este endurecedor que con PAR.

Tabla 4.4.7 Asignación de las bandas del espectro del extracto EXCC1 curado con TRIS

Asignación de carbonos	Rango de desplazamiento teórico (ppm)	Valores experimentales (ppm)	Intensidad relativa respecto a la banda a 144 ppm (%)
C=O	170-200	171,32	31,42
C5,C7,C9	160-155	156,34	75,42
		154,02	105,83
		151,11	56,00
C3', C4'	145-148	145,03	100,00
C1'	131-129	132,15	61,89
C6'	120-121	121,43	32,86
C5', C2'	120-116	117,45	47,91
C4-C8 C4-C6	105	107,75	138,64
C10	101	101,24	70,97
C6, C8	96-98	98,81	59,54
Formaldehído libre HO-CH ₂ OH	84	84,83	29,05
C2	86-83	83,56	49,69
		79,22	72,12
		77,68	89,36
C3	71-68	71,33	156,75
Puente tribencil- amina	57-58	60,46	38,29
Puente dibencil- amina	50-51	52,67	28,94
Puentes metileno (-CH ₂ -)	37	37,68	43,47
	33	33,56	51,56
C4	27-28	26,94	53,33

En la Figura 4.4.32 se muestra el espectro del adhesivo curado de EXCC1 con GLI, en el que se observa que el reordenamiento catequínico que implica la apertura del ciclo del anillo A y como consecuencia, el descenso en la intensidad relativa de la banda debida a los carbonos C5 y C7 (banda en torno a 155 ppm), este efecto es especialmente importante en este caso. En relación al espectro curado del extracto EXCC1 en ausencia de endurecedor se aprecia un aumento de la intensidad de las bandas a 33 y a 37 ppm debidas a la formación de los puentes metileno.

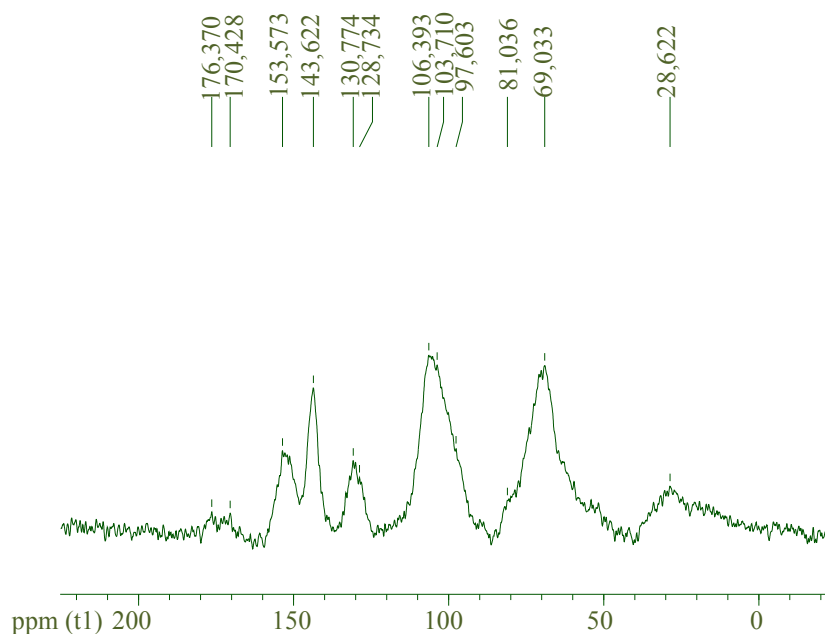


Figura 4.4.32 Espectro RMN- ^{13}C del extracto EXCC1 curado con 10% de GLI a pH=6

Tabla 4.4.8 Asignación de las bandas del espectro del extracto EXCC1 curado con GLI

Asignación de carbonos	Rango de desplazamiento teórico (ppm)	Valores experimentales (ppm)	Intensidad relativa respecto a la banda a 144 ppm (%)
C=O	170-200	176,37	18,03
		170,43	17,19
C5,C7,C9	160-155	155,23	35,91
		153,57	58,52
C3', C4'	145-148	143,62	100,00
C1'	131-129	130,77	51,95
C6'	121-120	121,43	32,86
C5', C2'	120-116	118,32	46,09
C4-C8 C4-C6	105	106,39	121,57
C10	101	100,11	83,56
C6, C8	96-98	97,60	59,90
C2	86-83	81,04	25,74
		77,45	38,55
C3	71-68	70,14	111,56
Puentes metileno (-CH ₂ -)	37	33,93	24,26
	33	31,60	28,65
C4	27-28	27,22	32,47

El grado de polimerización (DP) del extracto de cáscara de castaña curado solo y en presencia de endurecedor (Figura 4.4.33) se determinó como se hizo para el extracto acuoso de cáscara de castaña utilizando la ecuación 4.2.3 (Apartado 4.2) propuesta por Thompson y Pizzi (1995), que se modificó en el caso de la HEX y el TRIS (ecuación 4.4.2) para poder considerar las áreas de las bandas debidas a los enlaces tribencilamina (Tba), dibencilamina (Dbá) y monobencilamina (Mba), además del área de las bandas debidas a los enlaces C4-C8 y C4-C6:

$$y = \frac{\text{Area}(C4 - C8) + \text{Area}(C4 - C6) + \text{Area}(Tba) + \text{Area}(Dbá) + \text{Area}(Mba)}{\text{Area}C8\text{libre} + \text{Area}C6\text{libre}} \quad (4.4.2)$$

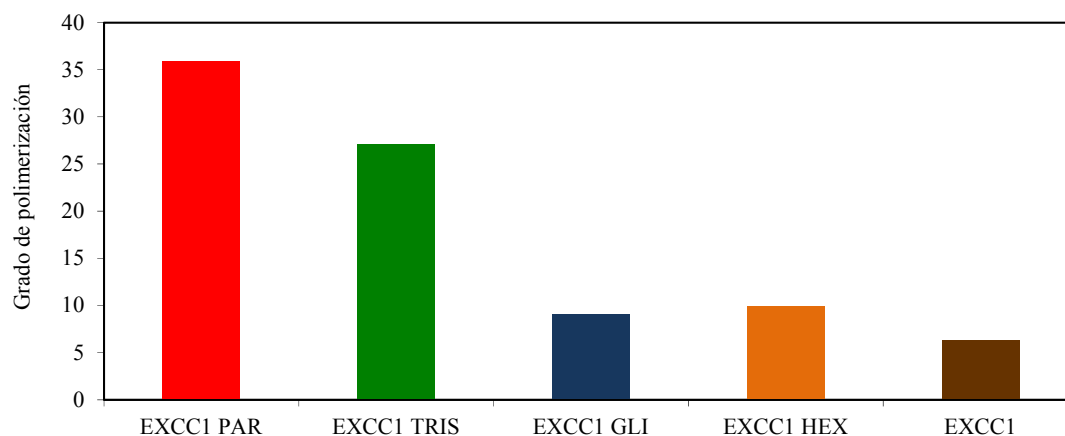


Figura 4.4.33 Grado de polimerización del extracto de cáscara de castaña EXCC1 curado solo y en presencia de los distintos endurecedores

Se observa que tal y como se había encontrado mediante el análisis por FTIR, el PAR y el TRIS son los endurecedores que proporcionan adhesivos con un mayor grado de polimerización: EXCC1+PAR (35,9); EXCC1+TRIS (27,1); EXCC1+HEX (9,9); EXCC1+GLI (9,1); EXCC1 (6,3).

A modo de resumen en la Figura 4.4.34 se representan conjuntamente las intensidades relativas de algunos de las bandas características de las reacciones de polimerización, observándose que, como se ha comentado previamente, la intensidad de los enlaces interflavonoides y los puentes metileno sigue la secuencia TRIS>PAR>GLI>HEX.

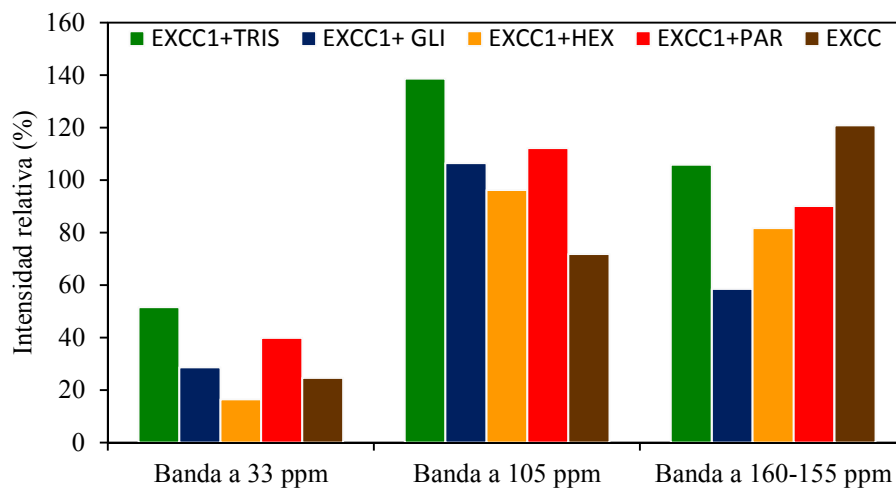


Figura 4.4. 34 Intensidad relativa de las bandas más relevantes estandarizada en base a la banda en torno a 144 ppm

Finalmente, se hace un análisis del adhesivo final obtenido cuando se hace el curado de una mezcla de un 60% de extracto EXCC1 y un 40% de extracto EXCE utilizando un 10% de TRIS como endurecedor a pH= 8.

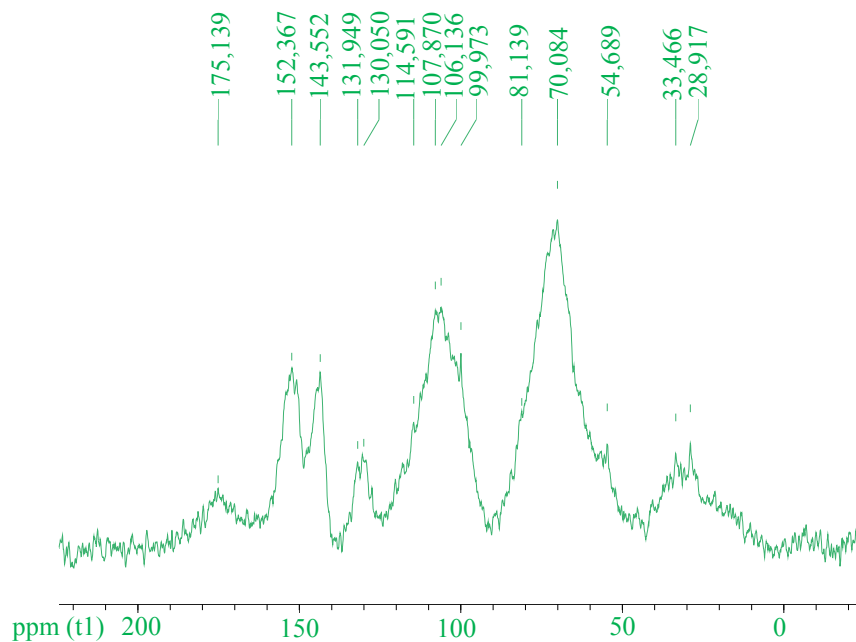


Figura 4.4.35 Espectro RMN-¹³C de la mezcla de extractos 60%EXCC1+40% EXCE curada con 10% de TRIS a pH = 8

El espectro (Figura 4.4.35) presenta ciertas diferencias respecto al obtenido con el extracto de la cáscara de castaña (Figura 4.4.31), así, aparecen bandas en torno a 60,1-67,1 ppm y a 54-55 ppm debidos a los carbonos cíclicos de la glucosa y a la posible existencia de la estructura del ácido chebulico, respectivamente, que también estaban presentes en el extracto de la corteza de eucalipto (Apartado 4.2) y una banda a 175,1 ppm debida a los enlaces éter propios de los galotaninos.

Tabla 4.4.9 Asignación de las bandas del espectro de la mezcla de 60% EXCCI+40% EXCE curada con 10% de TRIS a pH= 8

Asignación de carbonos	Rango de desplazamiento teórico (ppm)	Valores experimentales(ppm)	Intensidad relativa respecto a la banda a 144 ppm (%)
C=O	170-200	175,14	32,92
		171,62	23,20
C5,C7,C9	160-155	155,53	59,69
		152,37	100,83
C3', C4'	145-148	143,55	100,00
C1'	131-129	131,95	51,90
C6'	120-121	120,26	53,17
C5', C2'	120-116	118,06	37,74
C4-C8 C4-C6	105	106,14	142,27
C10	101	99,97	117,76
C6, C8	96-98	98,11	72,04
Formaldehído libre HO-CH ₂ OH	84	84,37	42,88
C2	86-83	79,39	88,84
		76,34	125,86
C3	71-68	71,37	176,16
		70,08	195,86
Cglucosa	60-90	67,05	137,63
		63,00	86,67
		60,06	64,12
		56,80	53,07
Puente tribencil-amina	57-58	54,69	72,70
		52,09	32,23
Puente dibencil-amina	50-51	45,31	21,99
Puente monobencil- amina	44-49	45,31	21,99
Puentes metileno (-CH ₂ -)	37	36,13	39,65
	33	33,47	67,14
C4	27-28	28,92	72,16

Además, las bandas debidas a los enlaces interflavonoides C4-C6 y C4-C8 aumentan su intensidad relativa respecto a las obtenidas para el extracto de cáscara de castaña y la intensidad de las bandas debidas a los carbonos C6 y C4 libres se incrementen considerablemente. Finalmente, las bandas correspondientes a los puentes

por bencilamina también aumentan, lo que sugiere que se produce un aumento de este tipo de enlaces cuando se mezclan los taninos condensados de cáscara de castaña y los taninos hidrolizables de corteza de eucalipto, aunque este resultado también puede ser debido al incremento de carbonos sp^3 presentes en la glucosa.

4.5 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE TABLEROS DE PARTÍCULAS

4.5.1 Tableros preparados con adhesivos formulados con extractos de cáscara de castaña

Con los adhesivos preparados con los extractos de cáscara de castaña EXCC1 y EXCC2 en las condiciones de % de endurecedor y pH seleccionadas en los análisis previos de caracterización térmica y estructural de los adhesivos, se prepararon tableros de partículas en las condiciones especificadas en el Apartado 3.7.1.

A todas las probetas de los tableros preparados se les analizó el perfil de densidad con el objetivo de analizar la distribución del adhesivo en los mismos y garantizar la homogeneidad de las probetas seleccionadas. En la Figura 4.5.1 se presenta a modo de ejemplo el perfil de densidad de una de las probetas empleadas en los análisis del tableros preparado con el adhesivo formulado con el extractos EXCC1 empleando un 12% de GLI como endurecedor a $pH=8$. En todos los casos el punto de máxima densidad se localizó a menos de 1 mm de la superficie del tablero disminuyendo gradualmente en los 6 mm de distancia al centro del tablero. Si comparamos tableros de distinta densidad la curva del perfil de densidad se desplazó a valores más altos de la misma a lo largo de todo el perfil al aumentar la densidad del tablero. Un parámetro importante a controlar en el perfil de densidad es la relación entre la densidad media y la densidad mínima (la cual será la del centro del tablero). La relación entre estos valores (densidad mínima/densidad media), que está muy relacionada con las propiedades mecánicas del tablero, no mostró grandes diferencias entre los distintos tableros preparados independientemente del adhesivo empleado siendo independiente del extracto empleado y variando entre 0,86 cuando se usó GLI como endurecedor y 0,88 cuando se empleó HEX.

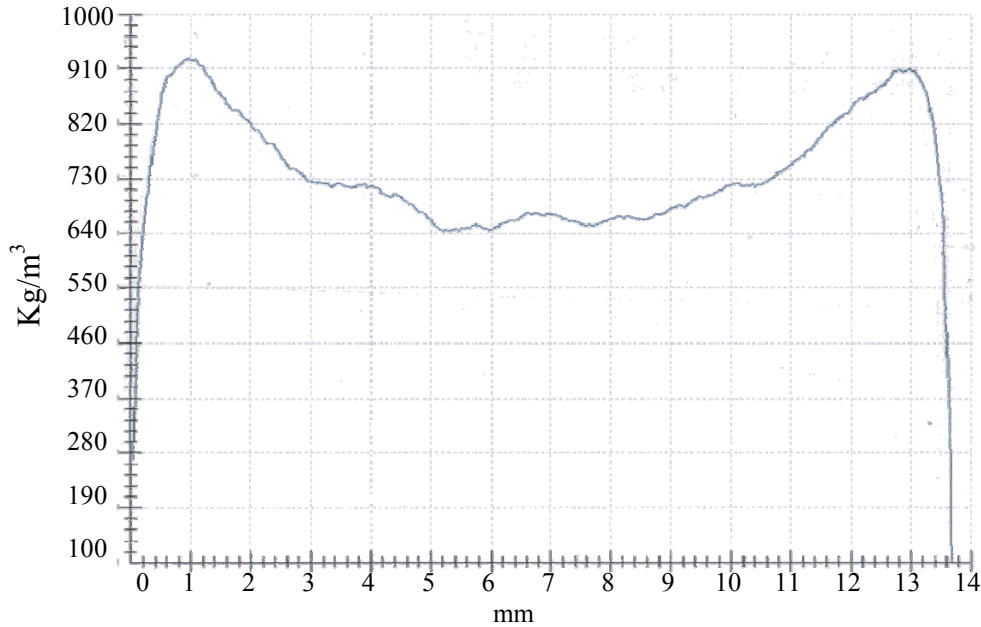


Figura 4.5.1 Perfil de densidad de una muestra del tablero preparado con el adhesivo formulado con el extracto EXCC1 y 12% de GLI como endurecedor a pH=8

En la Tabla 4.5.1 se presentan para los tableros preparados los resultados obtenidos para la densidad e índice de adhesión interna (A_I) de los tableros secos, así como de los tableros tras su inmersión en agua durante 24 h. Para estos últimos también se presentan los valores del hinchamiento en espesor y % de absorción de agua comparativamente con los obtenidos tras un periodo de inmersión en agua de 2 h.

Comparando los valores de la resistencia mecánica en seco de los tableros, medida por su índice de adhesión interna (A_I), se ha encontrado una influencia significativa tanto del tipo de extracto como del endurecedor empleados en la formulación del adhesivo. Los mejores resultados correspondieron a los tableros preparados con los adhesivos formulados con el extracto EXCC1 y dos de los endurecedores seleccionados como alternativos al PAR, TRIS y HEX por este orden. No obstante, hay que tener en cuenta que todos los tableros cumplen con la norma EN 312 para tableros de tipo P2 de uso interior en medio seco por la que se exige alcanzar un mínimo A_I de 0,35 N/mm². Por ello, puede resultar de interés la aplicación de los adhesivos formulados con el extracto EXCC2 puesto que el rendimiento de extracción fue significativamente mayor lo que favorece la viabilidad económica del proceso.

Comparando los resultados obtenidos para los endurecedores alternativos al PAR con los análisis previos realizados mediante DMA (Apartado 4.4.1.3), vemos que, salvo

el caso del adhesivo preparado con el extracto EXCC1 y GLI como endurecedor, los adhesivos que han presentado una mayor velocidad de conversión mecánica (a 80°C) son los que han conducido a un valor de adhesión interna mayor para ambos extractos ensayados. En el caso de los análisis realizados mediante TMA vemos que cuando se empleó TRIS como endurecedor, el extracto EXCC1, para el cual se obtuvo el valor mayor de ΔMOE , también condujo al mayor valor de A_I . El mismo comportamiento se encontró para el extracto EXCC2 con HEX como endurecedor. Sin embargo en el caso del GLI, para el cual se aumentó ligeramente la concentración del endurecedor para la preparación de los tableros, no se ha encontrado esta correlación.

Al analizar las características de resistencia al agua de los tableros, se observa que aquéllos preparados con los adhesivos formulados con el extracto EXCC2, obtenido empleando una concentración de álcali significativamente mayor, presentaron una resistencia al agua mucho menor. Los adhesivos formulados con el extracto EXCC2 también presentaron, en general, porcentajes de hinchamiento en espesor y absorción significativamente mayores que los formulados con el EXCC1 tanto a las 2 horas como a las 24 horas. Esto se justifica debido a la acción del sulfito sódico que, como se comentó en el Apartado 1.6.4 aumenta la solubilidad en agua de los taninos reduciendo las propiedades de resistencia al agua de los adhesivos fabricados con extractos obtenidos. Los mejores resultados de A_I tras 24 h de inmersión en agua se obtuvieron para los tableros preparados con los adhesivos formulados con el extracto EXCC1 con PAR y TRIS como endurecedores, y que también presentaron los valores más bajos de los % de hinchamiento en espesor y absorción.

La norma EN-312 fija también los valores límites para clasificar los tableros de partículas en función de su resistencia al agua en base al valor del hinchamiento en agua tras 24 horas. Para clasificar los tableros como resistentes al agua deben presentar un valor de hinchamiento inferior al 14% para un espesor del tablero de entre 13 y 20 mm, por lo que ninguno de los tableros de partículas ensayados han superado la norma, no pudiendo caracterizarse como aptos para condiciones de trabajo en medios húmedos.

Los endurecedores que se han ensayado como sustitutos del PAR, han conducido a tableros de la misma resistencia mecánica en el caso del TRIS con el extracto EXCC2, e incluso se han obtenido valores mayores de la adhesión interna del tablero cuando se empleó el extracto EXCC1 con TRIS y HEX. Asimismo, como se observa en la Tabla 4.5.2, los tres endurecedores empleados han conducido a una gran reducción de la

emisión de formaldehído por parte del tablero con respecto al obtenido para el PAR, siendo la HEX el endurecedor que ha conducido a tableros con una menor emisión.

Para el método de análisis de la emisión de formaldehído EN 717-3 no existen valores límites estipulados, por lo que el análisis de los resultados se realizó en base al trabajo realizado por Risholm-Sundman, y Wallin (1999) que correlaciona los resultados analizados por distintos métodos oficiales, estando todos los adhesivos preparados con los endurecedores alternativos al PAR dentro de los límites para clasificarse con la etiqueta comercial E0 ($\leq 2,4$ mg de formaldehído/Kg de Tablero seco) (en base a la norma UNE-EN 13986) y muy por debajo de los valores de resinas comerciales como Urea-Formaldehído o Melanina-Urea-Formaldehído, determinados por Navarrete *et al.*(2012), empleando el mismo método de 8 y 4 mg de formaldehído/Kg de Tablero seco. A modo de comparación se ha fabricado un tablero de partículas sin adición de adhesivo, siguiendo el mismo procedimiento empleado para la fabricación de los demás tableros. Se midió la emisión de formaldehído de dicho tablero obteniéndose un resultado de 2,80 mg/kg de tablero. La baja adhesión interna del tablero fabricado en ausencia de cola hace que presente una densidad muy baja, lo que incrementa la emisión de formaldehído, aun así, vemos que este resultado ha sido superior a los obtenidos para los tableros preparados con los adhesivos de extractos de cáscara de castaña con TRIS, GLI y HEX como endurecedores, lo que indica que nos movemos en los órdenes de emisión de formaldehído propios de la madera al calentarse.

El tipo de extracto empleado en la formulación de los adhesivos no sólo proporciona, como hemos visto, variaciones en las características finales de los tableros preparados, sino que como se aprecia en la Figura 4.5.2 también produce variaciones en la coloración final.

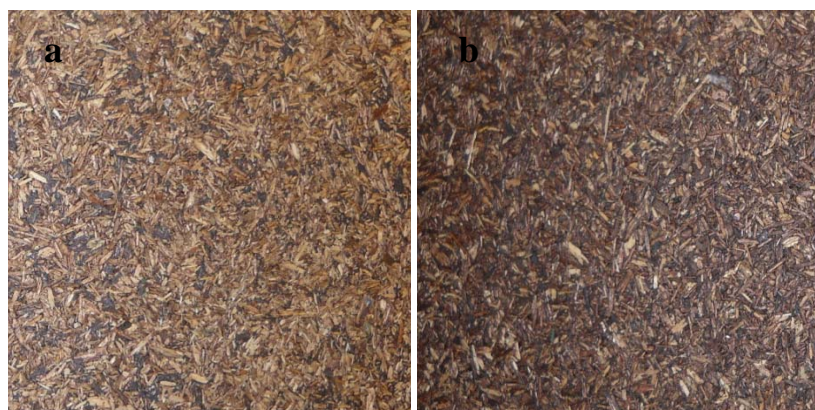


Figura 4.5.2 Tableros preparados con los extractos EXCC1 (a) y EXCC2 (b)

Tabla 4.5.1 Caracterización de los tableros de partículas preparados

			Ensayos en seco			Ensayos 2 h inmersión agua				Ensayos 24 h inmersión en agua						
Extracto	% Endurecedor	pH	Densidad (Kg/m ³)	A _I		Hinchamiento		Absorción		Hinchamiento		Absorción		Densidad (Kg/m ³)	A _I	
				(MPa)	DS	(%)	DS	(%)	DS	(%)	DS	(%)	DS		(%)	DS
EXCC1	5% HEX	8	730	0,60	0,04	23,22	0,50	58,29	1,73	30,42	0,81	77,27	2,86	510	0,11	0,03
EXCC1	5% PAR	6	720	0,46	0,02	18,92	0,63	58,86	0,63	25,83	1,45	70,95	2,00	580	0,16	0,04
EXCC1	12% GLI	8	720	0,44	0,04	23,64	1,44	60,13	1,26	30,29	0,34	75,15	1,99	510	0,06	0,01
EXCC1	10% TRIS	8	740	0,62	0,05	21,73	0,98	57,84	0,88	29,47	1,50	70,94	1,15	560	0,15	0,01
EXCC2	5% HEX	8	720	0,48	0,04	24,41	0,77	54,42	2,40	31,13	1,09	78,08	2,06	540	0,06	0,01
EXCC2	5% PAR	6	730	0,58	0,06	25,38	1,30	54,92	1,03	29,93	1,31	76,33	0,88	550	0,10	0,01
EXCC2	12% GLI	8	710	0,40	0,03	33,52	2,34	64,57	1,03	45,52	3,38	92,93	1,45	420	0,00	-
EXCC2	10% TRIS	8	740	0,58	0,03	32,07	2,02	64,47	1,28	41,39	2,83	92,83	3,00	450	0,04	0,01
EN 312			$\geq 0,35$													

Contenido de adhesivo 10% (sobre madera en base seca); t_{prensa} : 7,5 min; T_{prensa} : 195-200°C; espesor tablero: 14 mm; A_I: Adhesión interna del tablero; DS: Desviación estándar.

Tabla 4.5.2 Emisión de formaldehído de los tableros de partículas medida utilizando el método bocal (EN 717-3)

Extracto	% Endurecedor	pH	Humedad (%)	Valor Bocal (mg/kg tablero)	DS	Clasificación
EXCC1	5% HEX	8	7,15	0,61	0,08	E0
EXCC1	5% PAR	6	8,18	8,70	0,12	E2
EXCC1	12% GLI	8	7,98	1,84	0,09	E0
EXCC1	10% TRIS	8	4,17	2,11	0,09	E0
EXCC2	5% HEX	8	7,28	0,86	0,06	E0
EXCC2	5% PAR	6	6,83	6,07	0,09	E1
EXCC2	12% GLI	8	6,74	1,70	0,15	E0
EXCC2	10% TRIS	8	6,55	1,35	0,09	E0

Contenido de adhesivo 10% (sobre madera en base seca); t_{prensa} : 7,5 min; T_{prensa} : 195-200°C; espesor tablero: 14 mm; DS: Desviación estándar.

4.5.2 Tableros preparados con adhesivos formulados con mezclas de extractos de cáscara de castaña y extractos de corteza de eucalipto erizo de castaña

En una segunda etapa se prepararon tableros de partículas con adhesivos formulados con mezclas de extractos de cáscara de castaña (EXCC1) y extractos de otros materiales que no presentan por si solos características apropiadas para su empleo como adhesivos, como son los de corteza de eucalipto (EXCE) y el erizo de castaña (EXEC).

Los extractos de corteza de eucalipto, como se ha indicado previamente (Apartado 4.2.1), contienen taninos mayoritariamente hidrolizables, con un bajo porcentaje de taninos condensados. Se ensayaron los extractos obtenidos en las condiciones óptimas seleccionadas en el estudio de las condiciones de extracción por medio de un diseño experimental (Apartado 4.1.2): temperatura, 90°C; concentración NaOH, 0,75% (sobre extracto b.s.); concentración de Na₂SO₃, 1,5% (sobre extracto b.s.). Se formularon adhesivos modificando el porcentaje de extractos EXCE entre un 20 y un 60%, empleando en todos los casos un 10% de TRIS como endurecedor a pH=8.

Los resultados obtenidos para los tableros preparados se presentan en la Tabla 4.5.3. Como se observa, hasta un porcentaje de adición del 40% los tableros superan la norma EN 312 para uso interior de tipo P2, sin embargo, la sustitución del 60% de los

extractos provoca un descenso acusado del índice de adhesión. Con respecto a los resultados obtenidos para la resistencia al agua de los tableros el tablero con un 40% de EXCE ha superado el valor de A_I tras 24 horas en agua obtenido para el tablero con 100% de EXCC1, pero ninguno supera la norma EN 312 en cuanto al máximo valor de % de hinchamiento en espesor, aunque si se aprecia un ligero descenso al aumentar el porcentaje de EXCE.

El erizo de la castaña, es un residuo para el que no se conoce aplicación industrial alguna en la actualidad, y que posee taninos mayoritariamente hidrolizables (Vázquez *et al.*, 2009b) que se han extraído en las mismas condiciones seleccionadas para la corteza de eucalipto: temperatura, 90°C; concentración NaOH, 0,75% (sobre extracto b.s.); concentración de Na_2SO_3 , 1,5% (sobre extracto b.s.). Los adhesivos también se formularon empleando en todos los casos un 10% de TRIS como endurecedor a pH=8, pero el porcentaje de extractos EXEC se varió entre un 20 y un 40%.

Los resultados obtenidos para los ensayos de calidad de los tableros se presentan en la Tabla 4.5.4. Todos los tableros preparados superan la norma EN-312 para tableros tipo P2 de uso interior con valores del A_I superiores a 0,35 MPa, aunque la A_I decrece al aumentar el % de EXEC. Sin embargo, tras la inmersión en agua durante 24 h el tablero con un 20% de extractos EXEC supera el valor de A_I obtenido para el tablero con 100% de EXCC1 aunque sustituciones mayores perjudican la adhesión interna. El % de hinchamiento está asociado al índice de adhesión, así, el hinchamiento disminuye al aumentar la A_I . No obstante, en ningún caso se supera la norma para uso exterior que limita el valor máximo del % hinchamiento a un 14% tras 24 h de inmersión en agua. Respecto al % de Absorción vemos que aumenta al aumentar el porcentaje tanto de EXCE como de EXEC (Tablas 4.5.3 y 4.5.4).

Tabla 4.5.3 Características de los tableros preparados con adhesivos formulados con mezclas de extractos de cáscara de castaña y corteza de eucalipto

		Ensayos en seco			Ensayos 2 h inmersión agua				Ensayos 24 h inmersión en agua						
% Extracto EXCC1	% Extracto EXCE	Densidad (Kg/m ³)	A _I		Hinchamiento		Absorción		Hinchamiento		Absorción		Densidad (Kg/m ³)	A _I	
			(MPa)	DS	(%)	DS	(%)	DS	(%)	DS	(%)	DS		(MPa)	DS
100	0	740	0,62	0,05	21,73	0,98	57,84	0,88	29,47	1,50	70,94	1,15	560	0,15	0,01
80	20	690	0,56	0,06	21,98	1,75	61,08	3,24	27,68	1,65	74,11	3,82	440	0,08	0,01
60	40	690	0,66	0,04	20,95	0,93	60,06	2,31	24,80	1,11	70,18	4,31	500	0,20	0,02
40	60	670	0,32	0,02	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

EN312 $\geq 0,35$

Contenido de adhesivo 10% (sobre madera en base seca); 10% TRIS como endurecedor a pH=8; t_{prensa}: 7,5 min; T_{prensa}: 195-200°C; espesor tablero: 14 mm, DS: Desviación estándar.

Tabla 4.5.4 Características de los tableros preparados con adhesivos formulados con mezclas de extractos de cáscara y erizo de castaña.

		Ensayos en seco			Ensayos 2 h inmersión agua				Ensayos 24 h inmersión en agua						
% Extracto EXCC1	%Extracto EXEC	Densidad (Kg/m ³)	A _I		Hinchamiento		Absorción		Hinchamiento		Absorción		Densidad (Kg/m ³)	A _I	
			(MPa)	DS	(%)	DS	(%)	DS	(%)	DS	(%)	DS		(MPa)	DS
100	0	740	0,62	0,05	21,73	0,98	57,84	0,88	29,47	1,50	70,94	1,15	560	0,15	0,01
80	20	690	0,51	0,03	18,25	1,07	65,04	4,11	23,34	1,90	76,40	3,19	500	0,20	0,01
60	40	700	0,45	0,01	28,06	1,04	70,11	3,51	36,63	0,34	85,30	2,71	430	0,07	0,01

EN 312 $\geq 0,35$

Contenido de adhesivo 10% (sobre madera en base seca); 10% TRIS como endurecedor a pH=8; t_{prensa}: 7,5 min; T_{prensa}: 195-200°C; espesor tablero: 14 mm, DS: Desviación estándar.

4.5.3 Tableros preparados con adhesivos formulados con extractos de cáscara de castaña pelada a mano

Finalmente, se prepararon tableros con un adhesivo formulado con extractos de cáscara de castaña preparados a partir de cáscara obtenida por pelado manual de castañas en el laboratorio en lugar del residuo industrial. Estos extractos denominados EXCC3 se obtuvieron en las mismas condiciones de extracción que los EXCC1: temperatura, 90°C; concentración de Na₂SO₃, 1% y concentración de NaOH, 0,75%. El adhesivo se preparó empleando 10% de TRIS como endurecedor a pH=8 y los tableros se prepararon siguiendo el mismo procedimiento y condiciones experimentales que las empleadas en los tableros realizados con mezcla de extractos del apartado anterior.

La adhesión interna del tablero fue de $0,92 \pm 0,10$ MPa (densidad, 720 kg/m³) para el ensayo en seco y de $0,36 \pm 0,05$ MPa (densidad, 530 kg/m³) para el ensayo realizado tras someter las muestras a 24 h de inmersión en agua, con un $19,55 \pm 0,91$ y $23,4 \pm 0,3$ % de hinchamiento tras 2 y 24 horas de inmersión, y un $56,97 \pm 4,01$ y $68,38 \pm 3,69$ % de absorción transcurridas 2 y 24 h en agua, respectivamente. Estos valores mejoran considerablemente los obtenidos para el tablero preparado con el adhesivo formulado con el extracto EXCC1, lo que puede atribuirse a la mayor pureza de la materia prima, libre de impurezas como son trozos de fruto que sí están presentes en el residuo industrial y que son imposibles de eliminar en su totalidad, y a la pérdida de una parte de los extractos ya que el residuo industrial fue sometido a un lavado con agua caliente en el proceso de pelado de las castañas.

Por lo que respecta al valor del % de hinchamiento en espesor, tampoco en este caso se supera la norma EN 312 para la categoría P3 que fija un máximo de un 14% aunque si se encuentra una reducción importante tanto del valor de hinchamiento como de absorción respecto al obtenido con el extracto EXCC1, y sobre todo un gran aumento en el valor de A_I del tablero tras 24 horas en agua, por lo que se plantea la necesidad de buscar alternativas para mejorar la resistencia al agua de los tableros, como puede ser la adición de algún producto hidrófobo como una solución de parafina (Peredo, 1993), o algún tratamiento previo de las partículas empleadas (Poblete y Burgos, 2010) que los haga aptos para su aplicación como tableros de uso exterior.

Capítulo 5.

Conclusiones/Conclusions

De la discusión de los resultados obtenidos tras la labor experimental realizada se han extraído las siguientes conclusiones:

- En el estudio preliminar de las condiciones de extracción se comprobó que los extractos de cáscara de castaña presentan mejores propiedades para la formulación de adhesivos para tableros de madera que los de corteza de eucalipto debido a los mayores valores del número de Stiasny y contenido en fenoles totales, unido a mayores rendimientos de extracción.
- Del estudio de la influencia de las condiciones de extracción mediante un diseño de experimentos se ha concluido que:
 - ✓ Las condiciones óptimas de extracción de la cáscara de castaña para la aplicación de los extractos obtenidos en la formulación de adhesivos para madera son: 1,5% de Na₂SO₃, 0,75% de NaOH, una temperatura de 90°C, un tiempo de extracción de 1 h, y una relación sólido/líquido de 1/10 (peso/peso) (extracto EXCC1).
 - ✓ El extracto de cáscara de castaña obtenido operando bajo condiciones de operación más severas de concentración de álcali 4,5 % Na₂SO₃ y 3% de NaOH y de temperatura 100°C, (extracto EXCC2) presentó el mayor valor de rendimiento de extracción y un número de Stiasny que lo hacen viable para su empleo en la formulación de adhesivos.
 - ✓ Los extractos de corteza de eucalipto, no alcanzaron en ningún caso el mínimo número de Stiasny necesario para su empleo en adhesivos.
- La caracterización estructural de los extractos ha conducido a las siguientes conclusiones:
 - ✓ La técnica de HPLC-ESI-TOF mostró que el extracto acuoso de cáscara de castaña consistía mayoritariamente de unidades de catequina/epicatequina, galocatequina/epigalocatequina, dicatequina y la estructura de dímero D y que el extracto acuoso de corteza de eucalipto consistía en mezclas de poligaloilglucosas (galotaninos) y algunos otros compuestos fenólicos, mono-galoil glucosa, catequina, epicatequina, ácido elágico, quercetina-3-o-rhamnosido e isorhamnetina.
 - ✓ Las técnicas de RMN-¹³C y MALDI-TOF revelaron que el extracto acuoso de cáscara de castaña está compuesto principalmente por procianidinas y prodelfinidinas, aunque no se descartó la presencia de prorobinetidinas, mientras

que el extracto acuoso de corteza de eucalipto es una mezcla de galotaninos y elagitaninos con un pequeño porcentaje de taninos condensados.

- ✓ La técnica MALDI-TOF puso de manifiesto la influencia de las condiciones de extracción (concentración de álcali y temperatura) de la cáscara de castaña sobre el tipo de flavonoides predominantes en los extractos (catequina/epicatequina, epigallocatequina y galato de epicatequina) y otras estructuras menores (fisetinidina y estructuras E y D) y en la cantidad de azúcares unidos a ellos,. La extracción seleccionada como óptima (EXCC1) dio lugar a los extractos con el menor grado de polimerización y la menor concentración de azúcares unidos a la estructura flavonoide, lo que los hace los más adecuados para la preparación de adhesivos.
- Del estudio de la formulación de adhesivos basados en taninos se ha concluido que:
 - ✓ En el caso del extracto de cáscara de castaña (EXCC1) para el glioxal y el tris(hidroximetil)-nitrometano, una concentración de endurecedor del 10% condujo en ambos casos a adhesivos con tiempos de gel aceptables. Por el contrario, para hexametilentetramina y paraformaldehído los tiempos de gel fueron cortos para todas las concentraciones ensayadas. En cuanto al pH, los valores seleccionados fueron el pH natural (pH=6) para glioxal y paraformaldehído, en torno a 6-7 para tris(hidroximetil)-nitrometano y en torno a 8 para hexametilentetramina.
 - ✓ A pH superior a 8 la vida útil del adhesivo se reduce significativamente. Las condiciones de operación que condujeron a un tiempo de vida útil satisfactorios para los diferentes endurecedores ensayados fueron: paraformaldehído 10% y pH=6; hexametilentetramina 5% y pH=8; tris(hidroximetil)-nitrometano 10% y pH=8; glioxal 10% y pH=6. Por otra parte, todos los adhesivos preparados presentaron en mayor o menor medida un comportamiento pseudoplástico, más pronunciado con el progreso de la reacción a temperatura ambiente.
 - ✓ Para el extracto de cáscara de castaña EXCC2 se observó que tanto la disolución acuosa de este extracto como los adhesivos preparados con esta presentaban un carácter pseudoplástico significativamente más pronunciado que los del extracto EXCC1. Para ambos extractos fue el tris(hidroximetil)-nitrometano el endurecedor que condujo a adhesivos con un mayor tiempo de vida útil, mientras que el paraformaldehído es el que conduce a valores más bajos.

- De la caracterización de los adhesivos preparados:
 - ✓ Para los adhesivos preparados con el extracto EXCC1, la mayor entalpía de curado correspondió a los adhesivos formulados con tris(hidroximetil)-nitrometano seguidos por los preparados con hexametilentetramina y finalmente, los adhesivos con glioxal y paraformaldehído, en este orden, con valores significativamente más bajos. Por lo que respecta al extracto EXCC2, los adhesivos de hexametilentetramina presentaron la mayor entalpía de curado seguidos de los de tris(hidroximetil)-nitrometano, glioxal y paraformaldehído. En cuanto a la influencia del pH del adhesivo sobre la entalpía de curado, sólo fue significativa para los adhesivos de hexametilentetramina para los dos extractos y para los de tris(hidroximetil)-nitrometano sólo para el extracto EXCC1, incrementándose en todos los casos al aumentar el pH.
 - ✓ En los adhesivos preparados con el extracto EXCC1, el glioxal mostró las mayores velocidades de curado mecánico y químico, seguido del tris(hidroximetil)-nitrometano en lo que respecta al curado mecánico, ya que presentó la menor velocidad de curado químico, y de la hexametilentetramina, endurecedor que junto con el glioxal presenta la mayor velocidad de curado químico. Para los adhesivos preparados con el extracto EXCC2, la mayor velocidad de curado mecánico se consiguió para el adhesivo preparado con tris(hidroximetil)-nitrometano que mostró la menor velocidad de curado químico. Además, para un adhesivo dado la velocidad de curado mecánico fue siempre superior a la de conversión química.
 - ✓ No se observó una diferencia significativa entre las entalpías de curado del adhesivo preparado por mezcla de los extractos de cáscara de castaña (EXCC1) y de corteza de eucalipto (EXCE) y el preparado sólo con el extracto EXCC1, lo que demuestra la participación en la reacción de curado de los taninos presentes en el extracto de corteza de eucalipto. Sin embargo, la adición de los taninos de corteza de eucalipto sí que provocó una clara reducción de la temperatura a la que se alcanza el máximo del pico exotérmico, lo que se refleja también en el aumento de la velocidad de la reacción de curado.
 - ✓ Mediante DMA se observó que cuando la relación entre extractos de cáscara de castaña y de corteza de eucalipto es de 60/40 (p/p), los resultados de curado mecánico son análogos a los obtenidos para un 100% de extractos de cáscara de castaña. Sin embargo, cuando la relación se reduce a 40/60 hay un descenso

significativo en el valor máximo que alcanza el módulo de almacenamiento y en la velocidad de curado mecánico.

- ✓ De los análisis realizados mediante las técnicas espectroscópicas FTIR y RMN-¹³C se concluyó, que el grado de polimerización de los adhesivos depende del endurecedor utilizado disminuyendo en el orden tris(hidroximetil)-nitrometano > paraformaldehído > glioxal > hexametilentetramina. Para la hexametilentetramina se encontró que durante el proceso de polimerización no se forman únicamente puentes metileno sino también una cantidad significativa de puentes de bencilamina (siendo los tribencilamina los mayoritarios), los cuales también se detectaron aunque en menor medida cuando se usó tris(hidroximetil)-nitrometano como endurecedor.
- De la preparación y caracterización de tableros de partículas a partir de los adhesivos previamente formulados:
 - ✓ Se ha encontrado una influencia significativa tanto del tipo de extracto como del endurecedor en los valores de la resistencia mecánica en seco de los tableros. Los mejores resultados correspondieron a los tableros preparados con los adhesivos formulados con el extracto EXCC1 y con dos de los endurecedores seleccionados como alternativos al paraformaldehído, tris(hidroximetil)-nitrometano y hexametilentetramina por este orden. No obstante, hay que tener en cuenta que todos los tableros cumplieron con la norma EN 312 para tableros de tipo P2 de uso interior en medio seco.
 - ✓ Los tableros preparados con los adhesivos formulados con el extracto EXCC2, presentaron una resistencia al agua mucho menor que los formulados con el EXCC1. Los mejores resultados de A_1 tras 24 h de inmersión en agua se obtuvieron para los tableros preparados con los adhesivos formulados con el extracto EXCC1 con paraformaldehído y tris(hidroximetil)-nitrometano como endurecedores, y que también presentaron los valores más bajos de los porcentajes de hinchamiento en espesor y absorción.
 - ✓ Los endurecedores propuestos como sustitutos del paraformaldehído, han conducido a tableros con la misma resistencia mecánica en el caso del tris(hidroximetil)-nitrometano con el extracto EXCC2, e incluso superiores cuando se empleó el extracto EXCC1 con tris(hidroximetil)-nitrometano y hexametilentetramina. Asimismo, los tres endurecedores han conducido a una gran reducción de la emisión de formaldehído por parte de los tableros con

respecto a las obtenidas para los adhesivos con paraformaldehído, siendo la hexametilentetramina el endurecedor que ha conducido a tableros con una menor emisión.

- ✓ Para los adhesivos formulados añadiendo tanto extractos de corteza de eucalipto como de erizo de castaña, hasta un porcentaje de adición del 40%, todos los tableros son aptos para uso interior de tipo P2, pero en ningún caso superaron la norma para uso exterior
- ✓ Los valores de adhesión interna de los tableros preparados con un adhesivo formulado con extractos de cáscara de castaña obtenidos a partir de cáscara obtenida mediante el pelado manual de castañas en lugar del residuo industrial, obtenidos en las mismas condiciones de extracción que los anteriores mejoran considerablemente los obtenidos para el tablero preparado con el adhesivo formulado con el extracto EXCC1.

Como conclusión global de esta Tesis Doctoral podemos decir que la extracción de cáscara de castaña en condiciones optimizadas de temperatura y concentración de álcali ha conducido a taninos de tipo condensado aplicables a la formulación de adhesivos para tableros de madera. Con los adhesivos preparados, formulados con endurecedores alternativos al paraformaldehído, tales como glioxal, tris(hidroximetil)-nitrometano y hexametilentetramina, se han preparado tableros de partículas para aplicaciones de uso interior. Estos adhesivos presentan la ventaja adicional de eliminar completamente el formaldehído de las formulaciones lo que significa un importante avance, frente a los adhesivos comerciales basados en fenol y formaldehído, para alcanzar las restricciones medioambientales cada vez más severas de la industria del tablero. Los taninos de cascara de castaña pueden ser combinados con bajas proporciones de taninos de tipo hidrolizable de erizo de castaña o corteza de eucalipto sin reducirse significativamente la calidad de los tableros. Además, estos resultados se consideran de gran interés para impulsar la importante industria de procesado de la castaña gallega, ya que permitiría no sólo gestionar sino también dar un valor añadido al principal residuo generado por esta industria.

From the results obtained from the experimental work done discussion have been extracted the following conclusions:

- The extraction conditions study began with a preliminary study applied to chestnut shell and eucalyptus bark in which it was concluded that chestnut shell extracts showed better properties for wood board adhesives formulation than eucalyptus bark due to higher Stiasny number values and total phenol content, together with substantially higher extraction yields.
- From the study of the extraction conditions influence by a experiments design it was concluded that:
 - ✓ That the following conditions: 1.5% Na₂SO₃, 0.75% NaOH, extraction time 1 h, solid/liquid ratio 1/10 (weight/weight) and temperature 90°C (EXCC1 extract) are the optimal for chestnut shell extraction for the application of the obtained extracts in the wood adhesives formulation.
 - ✓ The chestnut shell extract obtained under more severe operating conditions of alkali concentration 4.5% Na₂SO₃ and 3% NaOH and temperature 100°C, (EXCC2 extract) showed the highest extraction yield value and a Stiasny number that make it viable for use in the adhesives formulation.
 - ✓ For eucalyptus bark, the extracts did not reach in any case the minimum Stiasny number required for their use in adhesives.
- The extracts structural characterization has led to the following conclusions:
 - ✓ HPLC-ESI-TOF technique showed that aqueous chestnut shell extract consisted mainly of catechin/epicatechin, gallo catechin/epigallo catechin, dicatechin units and of D dimer structure and that the aqueous eucalyptus bark extract consisted in mixtures of poligalloyl glucose (gallotannins) and some other phenolic compounds, mono-galloyl glucose, catechin, epicatechin, ellagic acid, quercetin-3-o-rhamnoside and isorhamnetin.
 - ✓ ¹³C-NMR and MALDI-TOF techniques showed that the aqueous chestnut shell extract is composed mainly of procyanidins and prodelphinidins, although the presence of prorobinetidins was not discarded, while aqueous eucalyptus bark extract is a mixture of gallotannins and ellagitannins with a small percentage of condensed tannins.
 - ✓ The MALDI-TOF technique showed the influence of the extraction conditions (alkali concentration and temperature) of the chestnut shell on the type of the

extracts flavonoids predominant structures (catechin/epicatechin, epigallocatechin and epigallocatechin gallate), and in other minor structures (fisetinidin and E and D structures) and in the amount of sugars attached to them. The extraction conditions selected previously as optimum (EXCC1) led to extracts with the lowest polymerization degree and concentration of sugars attached to the flavonoid structure, making them the most suitable for adhesive preparation.

- From the tannin-based adhesives formulation studying it was concluded that:
 - ✓ In the chestnut shell extract (EXCC1) case for the glyoxal and tris(hydroxymetil)-nitrometane hardeners a concentration of 10% led to acceptable gel times for wood board adhesive formulation. For hexametilentetramine and paraformaldehyde, gel times were too short at all concentrations tested. With regard to pH, the values selected were, the natural pH (pH = 6) for glyoxal and paraformaldehyde, around 6-7 for tris(hydroxymethyl)-nitromethane and around 8 for hexamethylenetetramine.
 - ✓ At pH higher than 8 adhesive pot-life is reduced significantly. The operating conditions which led to satisfactory pot-life for the different hardeners tested were: 10% paraformaldehyde and pH=6; 5% hexamethylenetetramine and pH=8, 10% tris(hydroxymethyl)-nitromethane and pH=8; 10% glyoxal and pH=6. On the other hand, all adhesives prepared showed in greater or lesser extent a pseudoplastic behaviour, which was more pronounced with the reaction progress at room temperature.
 - ✓ For the EXCC2 chestnut shell extract it was observed that both the aqueous extract solution and the adhesives prepared with it showed a significantly more pronounced pseudoplastic character than adhesives prepared with EXCC1 extract. It was also observed that, for both extracts tris(hydroxymethyl)-nitromethane is the hardener that leads to adhesives with higher pot-lives, while PAR is the one that leads to lower values.
- From the prepared adhesives characterization:
 - ✓ For the adhesives prepared with the EXCC1 extract, the highest cure enthalpy corresponded to the adhesives formulated with TRIS followed by those prepared with hexamethylenetetramine and finally with glyoxal and paraformaldehyde, in this order, with significantly lower values. In relation with EXCC2 extract, the

adhesives of hexamethylenetetramine had the highest cure enthalpy followed by those prepared with tris(hydroxymethyl)-nitromethane, glyoxal and paraformaldehyde. Regarding the influence of pH in curing enthalpy, it was only significant for the adhesives prepared with hexamethylenetetramine for both extracts and for those prepared with tris(hydroxymethyl)-nitromethane only for the EXCC1 extract, increasing in all cases at the higher pH.

- ✓ For the adhesives prepared with EXCC1 extract, glyoxal showed the highest mechanical and chemical cure rates, followed by tris(hydroxymethyl)-nitromethane in relation with the mechanical cure but with the lowest chemical cure rate, and by hexamethylenetetramine, the hardener that together with glyoxal had the highest chemical cure rate. For adhesives prepared with EXCC2 extract, the higher mechanical cure rate was achieved for the adhesive prepared with tris(hydroxymethyl)-nitromethane that showed the lowest chemical cure rate. Furthermore for a given adhesive, mechanical cure rate was higher than chemical conversion rate.
- ✓ A significant difference was not observed between the curing enthalpies of the adhesive prepared by mixing of the chestnut shell (EXCC1) and eucalyptus bark (EXCE) extracts and that prepared only with EXCC1 extract, which demonstrates the participation of the eucalyptus bark tannins in the curing reaction. Nevertheless, the addition of eucalyptus bark tannins caused an important reduction in the temperature necessary to reach the maximum exothermic peak that is also reflected in the curing reaction rate increasing.
- ✓ It was observed using DMA that when the ratio between the chestnut shell and eucalyptus bark extracts is 60/40 (w/w), the mechanical cure results are similar to those obtained for 100% of chestnut shell extracts. Nevertheless, when the ratio is reduced to 40/60 there is a significant decrease in the maximum value reached by the storage modulus and in the mechanical cure rate.
- ✓ From the analysis performed using the FTIR and ¹³C-NMR spectroscopic techniques it was concluded, that the adhesive polymerization degree depends on the hardener used, decreasing in the order tris(hydroxymethyl)-nitromethane>paraformaldehyde>glyoxal>hexamethylenetetramine. For hexamethylenetetramine, it was found that during the polymerization process not only methylene bridges are formed but also a significant amount of benzylamine

bridges (being the majority tribenzylamine ones), which were also detected when tris(hydroxymethyl)-nitromethane was used as hardener, but in a lesser extent

- From the particle board preparation and characterization based on the previously formulated adhesives:
 - ✓ It was found that there is a significant influence of the extract and hardener used in the dry mechanical resistance of the boards. The best results were for the boards prepared with the adhesives formulated with EXCC1 extract and two of the hardeners selected as alternative to paraformaldehyde, tris(hydroxymethyl)-nitromethane and hexamethylenetetramine in this order. However, it must be taken into account that all boards complied with the EN 312 standard for P2 type boards for indoor use in dry conditions.
 - ✓ The boards prepared with adhesives formulated with EXCC2 extract, showed a much lower water resistance than those formulated with the EXCC1 extract. The best IB results after 24 h of water immersion were obtained for the boards prepared with the adhesives formulated with EXCC1 extract and paraformaldehyde and tris(hydroxymethyl)-nitromethane as hardeners, and which also showed the lowest percentages of swelling and water absorption.
 - ✓ The hardeners tested as paraformaldehyde substitutes, have led to boards with the same mechanical resistance in the case of tris(hydroxymethyl)-nitromethane with the EXCC2 extract, and even higher IB values have been obtained when the EXCC1 extract was used with tris(hydroxymethyl)-nitromethane and hexamethylenetetramine. In addition, the three hardeners employed have led to a great reduction in the board formaldehyde emission with respect to paraformaldehyde, being hexamethylenetetramine the hardener that led to the boards with a lower emission.
 - ✓ For the adhesives formulated adding eucalyptus bark and chestnut bur extracts, up to a 40% addition, all the boards are P2 type suitable for interior use, but, none of the boards met the standard for outdoor use
 - ✓ The internal bond values of the particle boards prepared with one adhesive formulated with chestnut shell extracts obtained from manually peeled chestnuts instead of the industrial waste under the optimized extraction conditions, improved considerably with respect to the board prepared with the adhesive formulated with EXCC1 extract.

As overall conclusion of this Doctoral Thesis we can say that chestnut shell extraction in optimized conditions of temperature and alkali concentration allows obtaining condensed type tannins applicable to the formulation of adhesives for wood boards. With the adhesives formulated with hardeners alternative to paraformaldehyde, such as glyoxal, tris(hydroxymethyl)-nitromethane and hexamethylenetetramine were prepared particle boards for indoor use. These adhesives have the advantage of removing completely the formaldehyde from the formulations what means an important progress compared to commercial adhesives based on phenol and formaldehyde to pass the increasingly severe environmental restrictions of the board industry. Chestnut shell tannins can be combined with low proportions of hydrolysable type tannins of chestnut bur or eucalyptus bark without reducing significantly board quality. Furthermore, these results are considered of great interest to boost the important Galician chestnut processing industry, because it would allow not only manage but also give one added value to the principal waste generated by this industry.

Capítulo 6

Bibliografía

Ahn M.J., Yoon K.D., Min S.Y., Lee J.S., Kim J.H., Kim T.G., Kim S.H., Kim N.G., Huh H., Kim J. (2004) “*Inhibition of HIV-1 reverse transcriptase and protease by phlorotannins from the brown alga Ecklonia cava*”. *Biological & pharmaceutical bulletin*, 4, 544-547.

Ajuong, E.M.A. y Breese, M.C. (1998) “*Fourier transform infrared characterization of Pai wood (Afzelia africana smith) extractives*”. *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, 56, 139-142.

Álvarez, J. M. (2007) “*Tanino: la revolución enológica mito o realidad*”. *Revista Enología* N°2, IV, 1-15.

Ballerini A., Despres A. y Pizzi A. (2005) “*Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels*”. *European Journal of Wood and Wood Products*, 63, 477-478.

Bate-Smith E. C. y Swain T. (1962) “*Flavonoid compounds*”. In : *Comparative biochemistry*. Florkin M. Mason H.S. Eds. (III), 75-809. Academic Press, New-York.

Batubenga D.B., Pizzi A., Stephanou A., Cheesman P. y Krause R. (1995) “*Isocyanate / phenolic wood adhesives by catalytic acceleration of copolymerization*”. *Holzforschung*, 49, 84-86.

Bisanda E. T. N., Ogola W. O. y Tesha J. V. (2003) “*Characterisation of tannin resin blends for particle board application*”. *Cement and Concrete Composites*, 25, 593-598.

Cadahía E., Conde E., Fernández de Simón B., García-Vallejo M.C. (1997) “*Tannin composition of Eucalyptus camaldulensis, E. globulus and E. rudis. Parte II. Bark*”. *Holzforschung*, 51, 125-129.

Carlier V., Sclavons M. y Legras R. (2001) “*Supported dynamic mechanical thermal analysis: an easy, powerful and very sensitive technique to assess thermal properties of polymer coating and even nanocoating*”. *Polymer*, 42, 5327-5335.

Conde E., Cadahía E., Díez-Barra R., García-Vallejo M.C. (1996) “*Polyphenolic composition of bark extracts from Eucalyptus camaldulensis, E. globulus and E. rudis*”. *Holz Roh Werkstoff*, 54, 175-181.

Conner A. H., River B. H. y Lorenz L.F. (1986) “*Carbohydrate modified phenol-formaldehyde resins*”. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 6, 591-613.

F.A.O. 1981. *El Eucalipto en la Repoblación Forestal*. Roma, 723.

Ferg E. E., Pizzi A. y Levendis D. C. (1993) “*¹³C NMR Analysis Method for Urea-Formaldehyde Resin Strength and Formaldehyde Emission*”. *Journal of Applied Polymer Science*, 50, 907-915.

Ferreira D., Marais J.P., and Slade D. (2005) “*Heterogeneity of the interflavanyl bond in proanthocyanidins from natural sources lacking C-4 (Cring) deoxy flavonoid nucleophiles*”. *Phytochemistry*, 66, 2216-2237.

Fetchal M., Riedl B., (1993) “*Use of eucalyptus and Acacia mollissima bark extract-formaldehyde adhesives in particle board manufacture*”. *Holzforschung* 47, 349-357.

Foo L. Y., Mc Graw G. W. y Hemingway R. W. (1983) “*Condensed tannins: Preferential substitution at the interflavanoid bond by sulphite ion*”. *Journal Chemistry Society Chemical Communications*, 672-673.

García R. y Pizzi A. (1998) “*Polycondensation and autocondensation networks in polyflavonoid tannins I. Final networks*”. *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 1083-1091.

Gardziella A., Pilato L.A. y Knop A. (1999) “*Phenolic Resins: Chemistry Applications, Standardization Safety and Ecology*”. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, Christiane Messerschmidt, R.

Garnier S., Pizzi A. y Huang Z. (2002) “*Dry I.B. Forecasting of commercial tannin adhesives-bonded particleboard by TMA bending*”. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 60, 372.

Gfeller B., Zanetti M., Properzi M., Pizzi A., Pichelin F., Lehmann M. y Delmotte L. (2003) “*Wood bonding by vibrational welding*” *Journal of Adhesion Science and Technology*, 17, 1425-1590.

Glombitza K.-W. y Hauperich S., (1997) “*Phlorotannins from the brown alga *Cystophora torulosa**”. *Phytochemistry*, 46, 735-740.

- Glombitza, K.-W. y Li S. M. (1991)** “*Fucophloretols from the brown alga *Carpophyllum maschalocarpum**” *Phytochemistry*, 30, 3423-3427.
- Hagerman A. E. y Butler L.G. (1989)** “*Choosing appropriate methods and standards for assaying tannin*”, *Journal of Chemical Ecology*, 15, 1795.
- Haslam, E. (1989)** “*Plant Polyphenols. Vegetable Tannins Revisited*”. Cambridge University Press.
- Haslam, E. (1998)** “*Practical polyphenolics: from structure to molecular recognition and physiological function*”, Cambridge University Press: Cambridge, U.K.
- Hemingway R.W. y McGraw G.W. (1978)** “*Formaldehyde condensation products of model phenols for conifer bark tannins*”. *Journal of Liquid Chromatography*, 1, 163-179.
- Hemingway R. W. (1981)** “*Organic chemicals for biomass*”. Goldstein, I. S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 189.
- Hillis W. E. y Urbach G. (1959)** “*Reaction of polyphenols with formaldehyde*”. *Journal of Applied Chemistry*, pp. 665-673.
- Isaza J. H. (2007)** “*Taninos o Polifenoles Vegetales*” *Scientia Et Technica*, 13, 13-18.
- Ito H., Miyake M., Nishitani E., Miyashita K., Yoshimura M., Yoshida T., Takasaki M., Konoshima T., Kozuka M. y Hatano T. (2007)** “*Cowanin, a C-glucosidic ellagitannin dimer linked through catechin from *Cowania mexicana**”. *Chemical & pharmaceutical bulletin*, 55, 492-494.
- Kamoun C. y Pizzi A. (2000a)** “*Mechanism of hexamine as a non-aldehyde polycondensation hardener, Part 1, Mechanism*” *Holzforschung Holzverwertung*, 52, 16-19.
- Kamoun C. y Pizzi A. (2000b)** “*Mechanism of hexamine as a non-aldehyde polycondensation hardener, Part 2: recombination of intermediate reactive compound*”. *Holzforschung Holzverwertung*; 52, 66-67.

Kamoun C., Pizzi A. y Zanetti M. (2003) “*Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding*”. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 203-214.

Khan M., Ashraf S, y Malhotra P. (2004) “*Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin*”. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 24, 485-493.

Kharazipour A., Haars A., Shekholeslami M. y Hüttermann A. (1991) “*Enzymgebundene Holzwerkstoffe auf Basis von Lignin und Phenoloxidasen*”. *Adhäsion*, 35, 30-36.

Kharazipour A., Mai C. y Hüttermann A. (1998) “*Polyphenoles for compounded materials*”. *Polymer Degradation and Stability*, 59, 237-243.

Kim S. y Kim H.-J. (2003) “*Curing behavior and viscoelastic properties of pine and wattle tannin-based adhesives studied by dynamic mechanical thermal analysis and FT-IR-ATR spectroscopy*”. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 17, 1369-1383.

Koivikko R., Loponen J., Honkanen T. y Jormalainen V. (2005) “*Contents of soluble, cellwall-bound and exuded phlorotannins in the brown alga *Fucus vesiculosus*, with implications on their ecological functions*”. *Journal of chemical ecology*, 31, 195-212.

Laks, P. E. y Hemingway R. W. (1987) “*Condensed tannins: Base-catalysed reactions of polymeric procyanidins with phenyl-methanethiol. Lability of the interflavonoid bond and pyran ring*”. *Journal of the Chemical Society, Perkin Trans I*, 465-470.

Leban J.M., Pizzi A., Wieland S., Zanetti M., Properzi M. y Pichelin F. (2004) “*X-Ray Microdensitometry Analysis of Vibration-welded Wood*”. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 18, 673-685.

Lee W.-J. y Lan W.-Ch. (2006) “*Properties of resorcinol-tannin-formaldehyde copolymer resins prepared from the bark extracts of Taiwan acacia and China fir*”. *Bioresource Technology*, 97, 257-264.

Lee Y.K., Kim H.J, Rafailovich M. y Sokolov J. (2002) “*Curing monitoring of phenolic resol resins via atomic force microscope and contact angle*”. International Journal of Adhesion and Adhesives, 22, 375-384.

Lei H., Pizzi A. y Guanben D. (2006) “*Coreacting PMUF/ isocyanate resins for wood panel adhesives*”, Holz als Roh- und Werkstoff, 64, 117-120.

Lei H., Pizzi A. y Guanben D. (2007) “*Environmentally Friendly Mixed Tannin/Lignin Wood Resins*”, Journal of Applied Polymer Science, 107, 203-209.

Liu Y. y Li K. (2002) “*Chemical modification of soy protein for wood adhesives*”. Macromolecular Rapid Communications, 23, 739-742.

Lorenz K. y Preston C.M., (2002), “*Characterization of high-tannin fractions from humus by carbon-13 cross-polarization and magic angle spinning nuclear magnetic resonance*”. Journal of Environmental Quality, 31, 431-436.

MacLean, H. y Gardner, J.A.F. (1952) “*Bark extracts in adhesives*”. Pulp & Paper Magazine of Canada, 53, 111-114.

Mansouri N.-E., Pizzi A. y Salvado J. (2007) “*Lignin-Based Polycondensation Resins for Wood Adhesives*”. Journal of Applied Polymer Science, 103, 1690-1699.

McGraw G.W., Rials T.G., Steynberg J.P. y Hemingway R.W. (1992) “*Chemistry of pecan tannins and analysis of cure of pecan tannin-based cold-setting adhesives with a DMA ‘Micro Beam’ test*”. Hemingway RW, Laks PE (eds) Plant polyphenols: synthesis, properties significance. Plenum Press, New York, 979-990.

Meikleham N., Pizzi A. y Stephanou A. (1994) “*Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates.I. ¹³C-NMR, Si-NMR, X-ray, and polarimetry studies and mechanism*”. Journal of Applied Polymer Science, 54, 1827-1845.

Miller R. y Shonfeld U. (2002) Company Literature, Preform Raumgliederungssysteme GmbH, Feuchtwangen, Germany.

- Nakai M., Kageyama N., Nakahara K., Miki W. (2006)** "Phlorotannins as radical scavengers from the extract of *Sargassum ringgoldianum*". *Marine biotechnology*, 8, 409-414.
- Navarrete P., Pizzi A., Pasch H., Rode K. y Delmotte L. (2010)** "MALDI-TOF and ^{13}C NMR characterization of maritime pine industrial tannin extract". *Industrial Crops and Products*, 32, 105-110.
- Navarrete P., Pizzi A., Tapin-Lingua S., Benjelloun-Mlayah B., Pasch H., Rode K., Delmotte L., y Rigolet S. (2012)** "Low Formaldehyde Emitting Biobased Wood Adhesives Manufactured from Mixtures of Tannin and Glyoxylated Lignin". *Journal of Adhesion Science and Technology*, 26, 1667-1684.
- Neta P., Huie R. E., Maruthamuthu P., Steenken S. (1989)** "Solvent effects in the reactions of peroxy radicals with organic reductants: evidence for proton-transfer-mediated electron transfer". *Journal of Physical Chemistry*, 93, 7654-7659.
- Newman R.H. y Porter L.J. (1992)** "Solid state ^{13}C NMR studies on condensed tannins". In: Hemingway WR, Laks PE (eds) *Plant polyphenols: synthesis, properties, significance*. Plenum Press, New York, 339-347.
- Nimz H.H. (1983)** "Lignin-based wood adhesives". In: A. Pizzi (Ed.): *Wood adhesives*, 248-288.
- Nimz H.H., y Hitze G. (1980)** "The application of spent sulfite liquor as an adhesive for particleboards". *Cellulose Chemistry and Technology*, 14, 371-382.
- Ohara S. y Hemingway R. W. (1991)** "Condensed tannins: The formation of a Diarylpropanol -Catechinic Acid Dimer from Base-Catalyzed Reactions of (+)-Catechin". *Journal of Wood and Technology*, 11, 195-208.
- Okuda T., Yoshida T. y Hatano T. (1990)** "Oligomeric hydrolysable tannins, a new class of plant polyphenols". *Heterocycles*, 30, 202-207.
- Okuda T., Yoshida T. y Hatano T. (1995)** "Hydrolyzable tannins and related polyphenols". *Progress in Chemistry of Organic Natural Products*, 66, 1-117.
- Pasch H., Pizzi A. y Rode K. (2001)** "MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins". *Polymer*, 42, 7531-7539.

- Pasch, H., Pizzi, A. (2002)** “*Considerations on the macromolecular structure of chestnut ellagitannins by matrix-assisted laser desorption/ionization-time-of-flight mass spectrometry*”. *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 429-437.
- Peredo L M. y Lizama N. C. (1993)** “*Uso de hidrófobos en la fabricación de tableros de partículas con residuos de cosecha forestal*” *Bosque*, 14, 3-12.
- Pereira-Lorenzo S. y Ramos-Cabrer A.M. (2004)** “*Chestnut, an ancient crop with future*”. *Production Practices and Quality Assessment of Food Crops*, 1, 105-161.
- Pichelin F., Kamoun C. y Pizzi A. (1999)** “*Hexamine hardener behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives*” *Holz als Roh- und Werkstoff*, 57, 305-317.
- Pichelin F., Nakatani M., Pizzi A., Wieland S., Despres A. y Rigolet S. (2006)** “*Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde free tannin adhesives*”. *Forest Products Journal*, 56, 31-36.
- Pizzi A. y Garnier S. (2002)** “*Dry I.B. forecasting of commercial tannin adhesives-bonded particleboard by TMA bending*”. *Holz als Roh und Werkstoff*, 60, 372.
- Pizzi A. y Meikleham N. (1995)** “*Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. III. CP-MAS ¹³C-NMR of different tannins and models*”. *Journal of Applied Polymer Science*, 55, 1265-1269.
- Pizzi A. y Scharfetter H. O. (1978)** “*The Chemistry and development od tannin based adhesives foe exterior plywood*”. *Journal of Applied Polymer Science*, 22, 1745-1761.
- Pizzi A. y Stephanou A. (1994)** “*A ¹³C NMR Study of Polyflavonoid Tannibn Adhesive Intermediates. I. Non colloidal Performance Determinig Rearrangements*”. *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 2109-2124.
- Pizzi A. y Tekely P. (1995)** “*Mechanism of polyphenolic tannin resin hardening by hexamethylentetramine: CP-MAS ¹³C-NMR*”. *Journal of Applied Polymer Science*, 56, 1645-1650.
- Pizzi A. (1983)** “*Tannin-based wood adhesives*”. Pizzi, A. (Ed.), *Wood adhesives. Chemistry and technology*. Marcel Dekker Incorporated, 177-246.

Pizzi A. (1994) capítulo 5, “*Advanced Wood Adhesives Technology*”. Pizzi A., Marcel Dekker Incorporated, 270 Madison Avenue, New York, New York 10016.

Pizzi A. (1995) “*Induced Accelerated Autocondensation of Polyflavonoid Tannins for Phenolic Polycondensates. III. CP-MAS ¹³C-NMR of Different Tannins and Models*”. Journal of Applied Polymer Science, 55, 1265-1269.

Pizzi A. y Mittal K. L. (2003) capítulo 28, “*Handbook of Adhesive Technology*”, 2nd edn, Pizzi A. and Mittal K. L., Marcel Dekker Incorporated, 270 Madison Avenue, New York, New York 10016.

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.

Pizzi A., Meikleham N. Y. y Stephanou A. (1995b) “*Induced Accelerated Autocondensation of Polyflavonoid Tannins for Phenolic Polycondensates. II. Cellulose Effect and Application* Journal of Applied Polymer Science, 55, 929-933.

Pizzi A., Meikleham N., Dombo B. y Roll W. (1995c) “*Autocondensation-based, zero-emission, tannin adhesives for particleboard*”. Holz Roh Werkstoff, 53, 201-204.

Pizzi A., Roll W. y Dombo B. (1995a) German Patent DE 44 06 825 A1.

Pizzi A., Roll W. y Dombo B. (1996) US Patent 5,532,330.

Pizzi A., Roll W. y Dombo B. (1998) European Patent EP-B 0 648 807.

Pizzi A. y Roux D. G. (1978) “*The chemistry and development of tannin-based weather- and boil- proof cold setting and fast setting adhesives for wood*”. Journal of Applied Polymer Science, 22, 1945-1954.

Pizzi A. y Stephanou A. (1993a) “*Comparitive and Differential Behaviour of Pine vs. Pecan nut Tannin Adhesives for Particleboard*”. Holzforschung Holzverwertung, 45, 30-33.

- Pizzi A. y Stephanou A. (1993b)** “*A comparative ¹³C NMR Study of Polyflavonoid Tannin Extracts for Phenolic Polycondensates*”. *Journal of Applied Polymer Science*, 50, 2105-2113.
- Pizzi A., Von Leyser E.P., Valenzuela J. y Clark J.G. (1993)** “*The Chemistry and development of pine tannin adhesives for exterior particle board*”. *Holzforshung*, 47, 168.
- Poblete H.W., Burgos R.O. (2010)** “*Eucalyptus nitens como Materia Prima para Tableros de Particulas*” *Maderas Ciencia y Tecnología*, 12, 25-35.
- Porter L. J. (1989)** “*Tannins*” *Methods in plant Biochemistry, Plants Phenolics*, 1, 389-420.
- Risholm-Sundman M. y Wallin N. (1999)** “*Comparison of different laboratory methods for determining the formaldehyde emission from three-layer parquet floors*” *Holz als Roh- und Werkstoff*, 57, 319-324.
- Romer F. H., Underwood A. P., Senekal N. D., Bonnet S. L., Duer M. J., Reid D. G. y van der Westhuizen J. H. (2011)** “*Tannin Fingerprinting in Vegetable Tanned Leather by Solid State NMR Spectroscopy and Comparison with Leathers Tanned by Other Processes*”, *Molecules*, 16, 1240-1252
- Routaboul, J.M., Kerhoas L., Debeaujon I., Pourcel L., Caboche M., Einhorn J. y Lepiniec L. (2006)** “*Flavonoid diversity and biosynthesis in seed of Arabidopsis thaliana*”. *Planta*, 224, 96-107.
- Roux D. G., Ferreira D., Hundt H. K. L. y Malan E. (1975)** “*Structure, stereochemistrys, and reactivity of natural condensed tannins as basis of their extended industrial application*”. *Applied Polymer Symposium n° 28*, John Wiley and Sons, 335-353.
- Ruseckaite R.A. y Stefani P.M. (2007)** “*Aplicación de adhesivos de soja para aglomerados basados en residuos agroindustriales*”. *Aceites y Grasas. ACSOJA*, 1, 114-114.
- Santana M.A., Baumann M.G. y Conner D. (1995)** “*Resol Resins Prepared with Tannin Liquefied in Phenol*”. *Holzforshung*, 49, 146-152.

Scharfetter H., Pizzi A. y Rossouw D. (1977) “*Some ideas on tannin adhesives for wood*”. IUFRO Conference on wood gluing, Mérida, Venezuela.

Sellers T. Jr. y Miller G.D. Jr. (2004) “*Laboratory manufacture of high moisture southern pine strandboard bonded with three tannin adhesive types*”. Forest products journal, 54, 296-301.

Shin, H.C., Hwang H.J., Kang K.J. y Lee B.H. (2006) “*An antioxidative and antiinflammatory agent for potential treatment of osteoarthritis from Ecklonia cava*”. Archives of pharmacal research, 29, 165-171.

Singleton V.L. y Rossi J.A. (1965) “*Colorimetry of total phenolics with phosphomolibdicphosphotungstic acid reagent*”. American Journal of Enology and Viticulture, 16, 144-158.

Smith B. (1999) “*Infrared Spectral Interpretation*”. CRC Press, Boca Raton, FL., 101.

Sojka, S. A., Wolfe R. A. y Guenther G. D. (1981) “*Formation of phenolic Resins: Mechanism and Time Dependence of the Reaction of Phenol and Hexamethylentetramine as Studied by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance and Fourier Transform Infrared Spectroscopy*”. Macromolecules, 14, 1539-1543.

Stephanou A. y Pizzi A. (1993) “*Rapid curing lignins-based exterior wood adhesives, Part 2: Acceleration mechanisms and application to panel products*”. Holzforshung, 47, 501-506.

Swain T. y Hillis W. E. (1959) “*The phenolic constituents of Prunus domestica L. – the quantitative analysis of phenolic constituents*”. Journal of the Science of Food and Agriculture, 10, 63-68.

Tahir P.M.D., Musgrave O.C. y Ashaari Z. (2002) “*Determination of polyphenolic content of bark extracts for wood adhesives*”. Holzforschung, 56, 267-272.

Thompson D. y Pizzi A. (1995) “*Simple ¹³C-NMR Methods for Quantitative Determinations of Polyflavonoid Tannin Characteristics*”. Journal of Applied Polymer Science, 55, 107-112.

Tomkinson J. (2002) in: Wood Adhesion and Glued Products: Wood Adhesives, M. Dunky, A. Pizzi and M. Van Leemput (Eds), 46-65.

- Trosa A. (1999)** PhD thesis. University Henri Poincaré, Nancy 1, Nancy, France.
- Trosa A. y Pizzi A. (2001)** “*A no-aldehyde emission hardener for tannin-based wood adhesives for exterior panels*”. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 59, 266-271.
- Vázquez G., Antorrena G., Parajó J. C. y Francisco J. L. (1989)** “*Preparation of wood adhesives by polycondensation of phenolic acids from Pinus pinaster bark with resoles*”. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 47, 491-494.
- Vázquez G., González-Álvarez J., López-Suevos F. y Antorrena G. (2002)** “*Rheology of tannin-added phenol formaldehyde adhesives for plywood*”. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 60, 88-91.
- Vázquez, G., Fontenla, E., Santos, J., Freire, M.S., González-Alvarez, J., Antorrena, G. (2008)** “*Antioxidant activity and phenolic content of chestnut (Castanea sativa) shell and eucalyptus (Eucalyptus globulus) bark extracts*”. *Industrial Crops and Products*, 28, 279-285.
- Vázquez, G., González-Álvarez J., Freire M.S. y Antorrena G. (1997)** “*Effect of chemical modification of lignin on the gluebond performance of lignin-phenolic resins*”, *Bioresource Technology*, 60, 191-198.
- Vázquez, G., González-Alvarez, J., Santos, J., Freire, M.S. y Antorrena, G. (2009a)** “*Evaluation of potential applications for chestnut (Castanea sativa) shell and eucalyptus (Eucalyptus globulus) bark extracts*”. *Industrial Crops and Products*, 29, 364-370.
- Vázquez, G., González-Álvarez J., Freire M.S., Fernández-Agulló A., Santos, J. y Antorrena G. (2009b)** “*Chestnut burs as a source of natural antioxidants*”. *Chemical Engineering Transactions*, 17, 855-860.
- Vyazovkin S, Sbirrazzuoli N. (2006)** “*Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers*”. *Macromolecular Rapid Communications*, 27, 1515-32.
- Walker J. F. (1964)** “*Formaldehyde*”, American Chemical Society Monograph Series, 159.

Wang D. Y Sun X.S. (2002) “*Low Density Particleboard form Wheat Straw and Corn Pith*”. *Industrial Crops and Products*, 15, 43-50.

Waver I., Wolniak M. y Paradowska K. (2006) “*Solid state NMR study of dietary fiber powders from aronia, bilberry, black currant and apple*”. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 30, 106-113.

Weinges K. (1964) “*The occurrence of catechins in fruits*”. *Phytochemistry*, 3, 263-266.

Williams V. M., Porter L. J. y Hemingway R. W. (1983) “*Molecular weight profiles of proanthocyanidin polymers*”, *Phytochemistry*, 22, 569-572.

Xiang P., Lin Y.M., Lin P., Xiang C., Yang Z.W. y Lu Z.M. (2007) “*Effect of cationization reagents on the matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrum of Chinese gallotannins*”. *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 859-864.

Yalinkilic M.K., Gezer E.D., Takahashi M., Demirci Z., Ilhan R. y Imamura Y. (1999) “*Boron addition to non- or low-formaldehyde cross-linking reagents to enhance biological resistance and dimensional stability of Wood*”. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 57, 351-357.

Yazaki Y., Gu R., Lin Y., Chen W. y Nguyen N.K. (1993) “*Analyses of black wattle (Acacia mearnsii) tannins-Relationship among the hide-powder, the Stiasny and the ultra-violet (UV) methods*”. *Holzforschung*, 47, 57-61.

Yazaki Y., Hillis W.E. (1980) “*Molecular size distribution of radiata pine bark extracts and its effect on properties*”. *Holzforschung*, 34, 125-130.

Yuan Y.V. y Walsh N.A. (2006) “*Antioxidant and antiproliferative activities of extracts from a variety of edible seaweeds*”. *Food and Chemical Toxicology*, 44, 1144-1150.

Zhong Z., Sun X. S., Wang D. y Ratto J. A. (2003) “*Wet Strength and Water Resistance of Modified Soy Protein Adhesives and Effects of Drying Treatment*” *Journal of Polymers and the Environment*, 11, 137-144.

Normas europeas consultadas:

EN 317. 1994. Tableros de partículas y tableros de fibras. Determinación de la hinchazón en espesor después de inmersión en agua.

EN 322. 1993. Wood-based panels. Determination of moisture content.

EN 323. 1993. Wood-based panels. Determination of density.

EN 717-3. 1996. Wood-based panels. Determination of formaldehyde release. Formaldehyde release by the flask method.

EN 312-3. 1994. Tableros de partículas. Especificaciones. Parte 3: Especificaciones de los tableros para aplicaciones de interior (incluyendo mobiliario) en ambiente seco.

EN 319. 1994. Tableros de partículas y tableros de fibras. Determinación de la resistencia a la tracción perpendicular a las caras del tablero.

EN 13986. 2006. Tableros derivados de la madera para utilización en la construcción. Características, evaluación de la conformidad y marcado.

**Publicaciones
derivadas de la tesis**

Publicaciones en revistas

- **Vázquez, G., Fontenla, E., Santos, J., Freire, M.S., González-Alvarez, J. y Antorrena, G. (2008)** “*Antioxidant activity and phenolic content of chestnut (*Castanea sativa*) shell and eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) bark extracts*”. *Industrial Crops and Products*, 28, 279-285. DOI: 10.1016/j.indcrop.2008.03.003
- **Vázquez, G., González-Alvarez, J., Santos, J., Freire, M.S. y Antorrena, G. (2009)** “*Evaluation of potential applications for chestnut (*Castanea sativa*) shell and eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) bark extracts*”. *Industrial Crops and Products*, 29, 364–370. DOI: 10.1016/j.indcrop.2008.07.00
- **Vázquez G., Freire M.S., Santos J., Antorrena G. y González-Alvarez J. (2010)** “*Optimisation of Polyphenols Extraction from Chestnut Shell by Response Surface Methodology*”. *Waste and Biomass Valorization*, 1, 219-225. DOI: 10.1007/s12649-010-9012-z.
- **Vázquez G., Santos J., Freire M.S., Antorrena G. y González-Álvarez J. (2012)** “*Extraction of antioxidants from eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) bark*”. *Wood Science Technology*, 46, 443–457. DOI: 10.1007/s00226-011-0418-y.
- **Vázquez G., Santos J., Freire M.S., Antorrena G. y 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, 605-611. DOI: 10.1007/s10973-011-2138-9.
- **Vázquez G., Pizzi A., Freire M.S., Santos J., Antorrena G. y González-Álvarez J. (2012)** “*MALDI-TOF, HPLC-ESI-TOF and ¹³C-NRM characterization of chestnut (*Castanea sativa*) shell tannins for wood adhesives*”. *Wood Science and Technology*, 47, 523-535. DOI: 10.1007/s00226-012-0513-8.

Publicaciones en libros de actas de Congresos

- **Vázquez G., González-Álvarez J., Freire M.S., Santos J., Fernández-Agulló A. y Antorrena G. (2008)** “*Castanea sativa shell extracts as a source of polyphenols for various applications: Optimization of the extraction stage*”. Proceedings of the 2nd International Conference for Waste Valorization, WasteEng08 CDROM 7 pgs.
- **Vázquez G., Santos J., Freire M.S., González-Álvarez J., Antorrena G., (2008)** “*Optimization of polyphenols extraction from Eucalyptus globulus bark for various applications*”. Polyphenols Communications 2008, Vol. 1, M.T. Escribano-Bailón, S. González-Manzano, A.M. González Paramás, M. Dueñas-Patón, C. Santos-Buelga Eds., 379-380.
- **Vázquez, G., González-Álvarez J., Freire M.S., Fernández-Agulló A., Santos, J., y Antorrena G. (2009)** “*Chestnut burs as a source of natural antioxidants*”. Chemical Engineering Transactions, 17, 855-860.

