

# POSIBILIDADES DE USO DE LOS EXTRACTOS TÁNICOS DE CORTEZA DE PINO CARIBE EN COLAS PARA MADERA

## *Possibilities of Caribbean Pine bark tannic extracts for wood adhesives*

Encinas Osvaldo<sup>1</sup>, Paredes Gerardo de Jesús<sup>2</sup> y Tiburzi Luciano<sup>3</sup>

Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias Forestales, <sup>1</sup>Laboratorio Nacional de Productos Forestales, Grupo de Investigación en Conservación de Maderas (GICOM), <sup>2</sup>Escuela de Ingeniería Forestal, Mérida, <sup>3</sup>FIBRANOVA, Venezuela. E-mail: oencinas@ula.ve

### RESUMEN

Se exploró la utilidad de la corteza de pino caribe, particularmente de las plantaciones del oriente venezolano, para la fabricación de colas para tableros contrachapados de madera, para lo cual se extrajeron los componentes tánicos con agua caliente y sulfito de sodio, que aparentemente mejora la producción del extracto. La valoración preliminar del extracto tánico señaló la presencia de compuestos fenólicos con suficiente capacidad adhesiva, utilizando formaldehído como catalizador. Agregando harina de trigo como extendedor, los tableros producidos con madera de pino caribe presentaron una buena resistencia al cizallamiento, con buena línea de cola y fallas mayormente de la madera, pero con migración de la cola hacia la superficie de los tableros, posiblemente por la naturaleza porosa de la madera de pino caribe; ensayos complementarios con madera de melina (*Gmelina arborea*) señalan que no existe tal migración con maderas densas, por lo que se recomienda utilizar algún relleno en la formulación de la cola para contrachapados de pino caribe.

**Palabras clave:** *Pinus caribaea* var *hondurensis*, *Gmelina arborea*, extractos en agua, sulfito de sodio, adhesivos para madera

### ABSTRACT

The usefulness of the Caribbean pine bark was explored, in plantations of eastern Venezuela, for the manufacture of glues for plywood and others glued boards. Tannin compounds were extracted with hot water and sodium sulfite, which apparently improves the extract production. The preliminary tannic extract assessment, showed the presence of phenol compounds with sufficient adhesive capacity, using formaldehyde as a catalyst. Adding wheat flour as extender, panels produced with Caribbean pine wood showed good resistance to shear, with a good line of glue and mainly wood failures, but with some glue migration to the surface of the panels, it is possible due to the porous nature of Caribbean pine wood; complementary tests with Melina wood (*Gmelina arborea*) indicate that there is no such migration with dense woods, that is why, it is recommended to use some filling in the glue formulation for Caribbean pine wood plywood.

**Key words:** *Pinus caribaea* var *hondurensis*, *Gmelina arborea*, extracts in water, sodium sulfite, wood glue

### INTRODUCCIÓN

En el sector forestal se suele hablar del aprovechamiento de las masas boscosas con claro énfasis en la madera como tal, sin prestar atención a los subproductos de tal aprovechamiento, particularmente la corteza. Dependiendo de la especie y de los volúmenes que se aprovechan, tal subproducto, mal llamado desperdicio, puede ser considerable. Este es el caso de la corteza de pino caribe, el cual se está aprovechando actualmente en el oriente venezolano, para suplir de madera tanto a aserraderos como a plantas de tableros de fibras y partículas, con la consiguiente sub utilización de la corteza que prácticamente no se aprovecha, excepto pequeños volúmenes biotransformados para sustrato de las plántulas en el vivero. La corteza en países de Europa, Suecia

y otros, se emplea para generar energía calórica o eléctrica, pero en Venezuela, por los bajos precios que tienen los combustibles fósiles, no es práctica común emplearla como combustible.

Este subproducto del aprovechamiento forestal puede tener atractivo económico si se logra demostrar su utilidad para producir otros bienes, tal como la producción de taninos ya sea para adhesivos, como componente de los lodos de perforación y otras innovadoras aplicaciones recientes tal como el uso en medicina para combatir diversos tipos de cáncer, puesto que algunos taninos tienen una alta capacidad antioxidante y diferenciada, para formar complejos con proteínas (Santana *et al.*, 2002).

Los componentes fenólicos y terpenoides presentan propiedades antifúngicas, antibióticas, antioxidantes, alelopáticas y otras, y tienen ganada repu-

tación por su actividad en las plantas para el control al ataque de insectos y a enfermedades microbianas; por lo que se están ensayando como sustitutos de los preservantes clásicos de la madera para protegerla de la biodegradación por hongos e insectos, usando extractos tánicos que buscan mejorar la durabilidad de las maderas (Van Acker y Stevens, 2000).

En general, los taninos de todas las especies vegetales son capaces de proteger a las bacterias contra el daño de las radiaciones ultravioletas, lo que coincide con una buena actividad antioxidante y antielastasa (González *et al.*, 2001). Particularmente, se ha encontrada una buena capacidad antioxidante de los taninos provenientes de la corteza de pino caribe (Vargas, 2002). Y es que la corteza de los árboles, y la de pino no es excepción, usualmente tiene un porcentaje de taninos, compuestos fenólicos, que podrían aprovecharse, si los porcentajes en que se encuentran en la corteza son atractivos.

Este trabajo de investigación pretende demostrar que la corteza de pino caribe puede producir taninos para la industria de adhesivos para madera. Como tal considera los tratamientos usuales de extracción e innovaciones para incrementar la producción del producto y termina demostrando la capacidad adhesiva que tendría el producto obtenido como componente de colas para la industria de la madera.

Como contribución a la exploración de los usos potenciales de la corteza de pino caribe (*Pinus caribaea* var. *hondurensis*) proveniente de las plantaciones del oriente venezolano, en este ensayo se pretende cuantificar la cantidad de taninos presentes en la corteza de pino caribe previa extracción con solventes hidrofílicos, evaluar su habilidad como componente de colas y realizar una clasificación de los componentes a la salida de la descortezadora, para conocer la cantidad de corteza presente.

## MATERIALES Y MÉTODOS

La corteza de pino caribe provino de residuos del descortezado de las Industrias FIBRANOVA y CVG PROFORCA del Estado Monagas, de fustes de plantaciones con edades entre 23 y 30 años.

La corteza se separó de otros materiales y posteriormente fue molida en un molino Wiley, tamizando en forma manual para obtener la granulometría

aceptada en este tipo de ensayos, de la cual se obtuvo su contenido de humedad.

Para conocer el contenido de taninos en la corteza, se usaron dos métodos: Extractores Soxhlet, norma TAPPI T1 05-59 (TAPPI, 1972) y extracción en vasos de precipitado de 2 litros de capacidad. Esta diferenciación se hizo para conocer la practicidad de extraer taninos en volúmenes más grandes, usando en el último caso simples telas de algodón para separar el extracto del bagazo. En ambos casos se ensayaron tres tiempos de extracción: 3, 6 y 12 horas.

Se utilizó agua corriente como solvente para las extracciones y se ensayó la utilización de sulfito de sodio al 3% en el solvente para mejorar la producción del extracto.

Para la extracción en Soxhlet, tanto para agua o agua + sulfito como solvente, se tomaron 2 g de aserrín seco al aire, tamizado entre mallas 40/60 con humedad conocida y se extrajeron con 200 ml del solvente con reflujo; estos ensayos se hicieron por triplicado. Para la extracción en vaso de precipitado de 2 litros, se tomaron proporcionalmente tanto el polvo de corteza como los solventes, pero sin reflujo, manteniendo el volumen constante mediante adiciones del solvente.

Los ensayos de la cola se hicieron preliminarmente usando pequeñas cantidades de los extractos; así se preparó la cola tomando 1,525 g de extractos tánicos con 2,3 ml de agua destilada a lo que se agregó 3% de sulfito de sodio mezclándose en vaso de precipitado hasta la homogenización de la misma. En la formulación de la cola se calcularon los componentes para tener un 40% de sólidos. Se añadió suficiente ácido clorhídrico 10 N para ajustar el pH a 3 y se agregó 1,30 g de harina de trigo a la solución, empleando finalmente como catalizador 7% formaldehído, lo que proporcionó el contenido de sólidos propuesto y viscosidad adecuada.

Para probar la capacidad adhesiva del producto, se usaron chapas de madera de pino caribe y de melina (*Gmelina arborea*) con contenidos de humedad de 8% y espesor de 2 mm, con dimensiones de 10 cm x 10 cm, marcando el lado flojo de la chapa donde se aplicó la cola con una espátula. Se utilizaron 250 g/m<sup>2</sup> de la cola, práctica usual en la industria.

Se probaron bajo esas circunstancias: 1) extractos tánicos con sulfito con adición de otro 3% de sulfito al momento de preparar la cola; 2) extractos tánicos con sulfito; 3) extractos tánicos simplemente

con adición de 3% de sulfito de sodio al momento de preparar la cola y, 4) extractos tánicos simplemente. En todos los casos se usó una temperatura de 150 °C y presión de 12 kg/cm<sup>2</sup> por ocho minutos en la fase de prensado; se utilizaron las instalaciones de la sección Tableros Contrachapados del Laboratorio Nacional de Productos Forestales.

Elaborado el tablero, se hicieron pruebas de cizallamiento según norma estandarizada ASTM D 905-64, elaborando las probetas de tres capas según el esquema de la Figura 1.

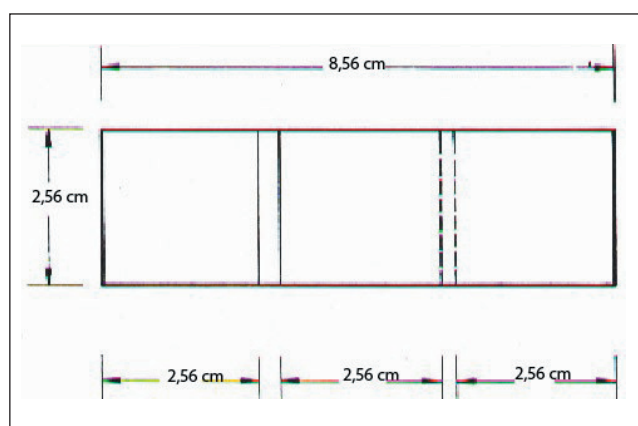


Figura 1. Dimensión de probetas para el ensayo de cizallamiento

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los componentes a la salida de la descortezadora, tres cuartas partes del material recibido de la descortezadora pueden clasificarse como corteza (Cuadro 1). Posiblemente esta proporción puede mejorar si se tiene cuidado en la etapa de descortezado y apilamiento de los llamados desperdicios.

En relación con la cantidad de extractos que se obtienen por los dos métodos usados, se comprueba que evidentemente la extracción con Soxhlet es más

Cuadro 1. Clasificación de los desperdicios de descortezado

Material	% rendimiento
Corteza	75,829
Acículas	6,043
Palitos	10,664
Otros	7,464

efectiva; sin embargo, la extracción en recipiente abierto como el vaso de precipitado también permite obtener porcentajes que no están alejados de los extractos con Soxhlet (Cuadro 2). Donde existe notable diferencia es en la cantidad de extractos que se obtiene cuando se utiliza más sulfito, que permite obtener extractos hasta por el orden del 36% cuando se extraen durante 12 horas en Soxhlet y 41% en vaso de precipitado (Cuadro 2).

Sjostrom (1981) señala que en los extractos en agua se pueden identificar sales orgánicas, azúcares, gomas, pectinas tales como galactanos, taninos, pigmentos, lignina, pentosanas, hexosas, resinas y otros. En general se puede hablar de dos grupos de compuestos fenólicos: fenoles monoméricos o compuesto flavonoides y fenoles poliméricos, tales como taninos, flovafenos y ácidos fenólicos (Jensen *et al.*, 1967; Vargas, 1991); este grupo de fenoles es de gran importancia en el curtido de cueros, preparación de adhesivos y otras aplicaciones (Stanley y Oatley, 1967). El sulfito de sodio es soluble en agua y ocasiona sulfonación selectiva e hidrólisis parcial de la lignina presente en los extractos de corteza de pino caribe. En la reacción química inicial se produce sulfonación de las cadenas alifáticas colaterales, lo cual ocurre casi exclusivamente al  $\alpha$  - carbono a través de una sustitución nucleofílica. Las sustancias desplazan un grupo hidróxido o un grupo alcoholxilo (Figura 2).

Esto significa que la adición de uno de los grupos iónicos sulfónicos da mayor solubilidad en agua a fragmentos grandes de lignina. Además ocurre parcialmente una despolimerización que facilita la extracción física parcial de la lignina de la pared celular. Puesto que existe una hidrólisis parcial de los polisacáridos, éstos también se solubilizan y ocurre que algunos componentes de la hemicelulosa, prin-

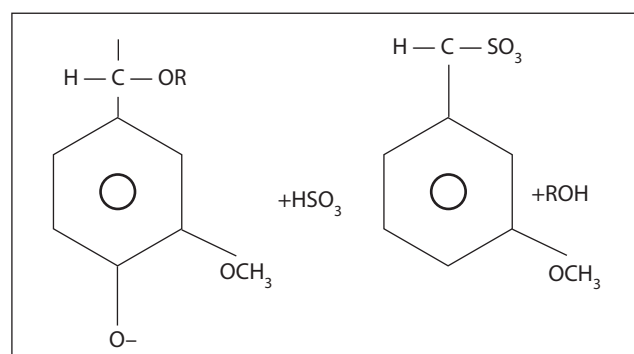


Figura 2. Reacción química del sulfuro de sodio sobre la lignina de pino caribe

**Cuadro 2.** Rendimiento de los extractivos totales de la corteza de pino caribe

Procedencia	Tratamiento	Horas	Soxhlet (%)	Vaso (%)
Terranova	Agua Caliente	3	5,704	4,390
		6	13,402	8,491
		12	15,189	10,744
	Agua caliente + Sulfito de Sodio	3	29,82	34,019
		6	30,515	37,400
		12	36,601	41,205
CVG. Proforca	Agua Caliente	3	5,352	3,639
		6	13,021	7,279
		12	14,988	9,091
	Agua caliente + Sulfito de Sodio	3	29,022	25,389
		6	29,986	29,940
		12	35,996	30,527

principalmente pentosas y hexosas, se degradan junto con la lignina y algo de resina; si bien esto ocurre particularmente en las latifoliadas, en las coníferas son las pentosas, que conforman la mayor parte de la hemicelulosa, las que se degradan más. Esto explicaría el mayor porcentaje de extractos que se obtuvo.

De todos los componentes obtenidos son los taninos que interesan para este trabajo. Sin embargo, considerando que el proceso químico para separar únicamente los taninos de los extractos es complicado y costoso, se ha considerado que debe tomarse todo el extracto en agua caliente o en agua caliente sulfitada, como material para preparar las colas; además, al degradar parcialmente la lignina, es decir parcialmente compuestos fenólicos, se tiene la certeza de que se tienen bastantes compuestos fenólicos, las cuales tienen la habilidad de reaccionar con formaldehído para formar adhesivos, que es el propósito del trabajo. De este modo se refiere a extractos tánicos el producto con el que se hicieron los ensayos.

Se prepararon las colas con los extractos tánicos de la empresa Terranova, por tener mayor porcentaje de extractos, con la formulación señalada en materiales y métodos. Preparada la cola se elaboraron los tableros inicialmente con chapas de madera de pino caribe; sin embargo, al observar mayor migración de la cola hacia la superficie de la madera, las que no pudieron evitarse inclusive con aumento en la cantidad del extendedor usado (harina de trigo), se probó con otra madera. La observación de ma-

yores espacios vacíos en la madera de pino caribe, madera más porosa, originó que la cola fluya por estas vías y en consecuencia se intentó con la madera de una latifoliada, chapas de la madera de melina (*Gmelina arborea*) que, aunque posee vasos (poros), tiene menor cantidad de espacios vacíos, con textura más compacta, es decir menos porosa; su empleo resultó en migración nula de la cola hacia la superficie de los tableros.

Para la evaluación de la cola producida, se emplea normalmente el estándar ASTM D 906-69, que consiste en someter tableros de tres capas (triplex), elaborados con las chapas de las maderas de pino caribe y melina y la cola que se desea ensayar, al ensayo de cizallamiento. El corte que se hace en las caras de las probetas limita el área de las mordazas que sujetan la probeta, de modo que cuando se efectúa tracción en el aparato de cizallamiento, es el área limitada por estos cortes la que recibe la fuerza de cizallamiento, y se puede apreciar si es la línea de cola o la madera la que falla al esfuerzo del cizallamiento. Las probetas elaboradas con este fin tanto con las chapas de la madera de pino caribe como con melina se sometieron a este ensayo y los resultados se presentan en el Cuadro 3.

Según el estándar utilizado para ensayar los tableros preparados con la cola a partir de extractos tánicos, el valor mínimo que se acepta como carga en el cizallamiento en los tableros para uso interior, tableros corrientes, es de 20 Kg/cm<sup>2</sup>. Aun con extractos en agua caliente, la carga obtenida con cola preparada con extractos tánicos de corteza de pino cari-

**Cuadro 3.** Prueba de cizallamiento en tableros de madera de pino caribe con cola elaborada con extractos de corteza de pino

Cola preparada con:	Carga		Porcentaje de falla	
	Valor	Coef. Var.	En madera	En línea de cola
Extracto en agua con sulfito en la preparación de la cola	24,45 Kg/cm <sup>2</sup>	8,50 %	40 %	60 %
Extracto en agua sulfitada	26,40 Kg/cm <sup>2</sup>	5,43 %	40 %	60 %
Extracto en agua sulfitada con sulfito en la preparación de la cola	22,56 Kg/cm <sup>2</sup>	7,98 %	30 %	70 %
Extracto en agua	19,36 Kg/cm <sup>2</sup>	6,45 %	5 %	95 %

be se acerca a este valor, por lo que se puede afirmar que las colas producidas con extractos tánicos de la corteza de pino caribe producen una cola suficientemente fuerte como para ser usada en el encolado de tableros de chapas de madera; a la carga mínima aceptada se produce falla en la línea de cola; sin embargo, la misma puede ser reforzada mediante la adición de sulfito de sodio, ya sea en la etapa de extracción o durante la preparación de la cola con lo que se puede mejorar el valor de la carga hasta más de 26 Kg/cm<sup>2</sup>, como se observa en el Cuadro 3.

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La corteza de pino puede proporcionar extractos tánicos, que contienen compuesto fenólicos, con habilidad para preparar colas o adhesivos para la madera.

Parece conveniente usar sulfito de sodio durante el proceso de extracción, la que, por facilitar mayor extracción de otras fracciones fenólicas de la lignina, contribuye a la cantidad de taninos en la corteza de pino caribe.

La cola preparada con extractos tánicos de corteza de pino caribe puede usarse para encolar madera de pino caribe, sin embargo es conveniente ensayar rellenos, como la cáscara de coco o nuez, para evitar la migración de la cola hacia la superficie porosa de la madera. En maderas densas como melina no parece necesaria tal adición.

La cola preparada con extractos tánicos de corteza de pino caribe, resiste más de 20 Kg/cm<sup>2</sup>, mínimo aceptado como resistencia al cizallamiento de tableros de madera, con falla en la línea de cola. Agregar sulfito en la preparación de la cola mejora

la resistencia al cizallamiento, pues la falla se presenta en la madera.

Las colas de tanino, principal componente de los extractos tánicos ensayados, suelen usarse para contrachapados de uso marino, resistentes al agua (Vásquez *et al.*, 2005); por lo que es recomendable realizar estudios para verificar el comportamiento de la cola producida en este ensayo a pruebas de envejecimiento acelerado y humidificaciones cíclicas, para probar esta bondad.

Este ensayo debe considerarse preliminar, pues es necesario continuar la investigación para determinar tiempos y temperaturas óptimas para la extracción de los componentes tánicos de la corteza de pino caribe, tiempos abiertos y cerrados en la elaboración de tableros, probar extendedores y rellenos para obtener la viscosidad adecuada y otros aspectos que conducirían a la utilización industrial de la corteza de pino en la elaboración de colas para madera.

Naturalmente es conveniente determinar las propiedades del extracto tánico y las variantes que pueden presentarse cuando se analizan procedencias, edades y sitios donde están establecidas las plantaciones, lo que sin lugar a dudas afectará la calidad y cantidad del potencial extracto tánico de la corteza de pino caribe.

Es conveniente ampliar la investigación a la utilidad de la cola producida con extractos tánicos de la corteza de pino caribe, en la preparación de tableros de fibras del tipo MDF o similares, considerando el volumen de colas que se emplean en estas industrias y la cercanía de este sub producto industrial, en la misma empresa, conformado por la corteza del mismo pino caribe.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN STANDARDS FOR TESTING AND MATERIALS. 1973. Standard Method of test For. Strength properties of adhesive bonds in shear by tension loading. ASTM D 90564 (1970), Part 16, 1973. Annual book of standards pp 225-258.
- JENSEN, W., K. FREMER, P. SIERILA y V. WATIOVAARA. 1967. The chemistry of bark. The chemistry of Wood. Ed. Browning, B.L: *Intersciencie* Vol. I. Pp. 597- 666.
- SANTANA ROMERO, J. L., C. F. CALDERÓN MARÍN, F. MARTÍNEZ LUZARDO, R. M. PÉREZ, M. MONTALVO DUQUESNE, A. M. ÁVILA CABRERA y E. CODORNIÚ HERNÁNDEZ. 2002. Biodistribución y farmacocinética de Taninos de *Pinus caribaea* Morelet y *Casuarina equisetifolia* en ratones. *Rev. Cubana Farm.* 36(2):112-20.
- GONZÁLEZ, Y., M. PEÑAZ, R. SÁNCHEZ y J. L. SANTANA. 2001. Taninos de diferentes especies vegetales en la prevención del fotoenvejecimiento. *Revista Cubana de Investigaciones Biomédicas.* 20(1):16-20.
- STANLEY, H. y J. OATLEY. 1976. Wood adhesives from wattle bark extracts. *Forest Products Journal* 26(12):27-33.
- SJOSTROM, E. 1981- *Wood Chemistry. Fundamentals and Applications.* Orlando, Florida.
- TAPPI STANDARD 1972. T1 05-59. Water solubility of wood.
- VAN ACKER, J. & M. STEVENS. 2000. Increased biological durability differs for traditional wood preservation and new non-biocidal systems (NBS). *The International Research Group on Preservation Wood. 31 Annual Meeting.* Kona. Hawaii. USA.
- VARGAS M, y O. JULIO. 1991. *Adhesivos Para Madera a Partir de los Solubles Fenólicos de la Corteza del Pino Caribe (Pinus caribaea var. hondurensis).* Mimeógrafo. Mérida – Venezuela.
- VARGAS, J. 2002. *Comportamiento de algunos extractos de la corteza del pino caribe (Pinus caribaea var. hondurensis) sobre el crecimiento de hongos xilófagos y su acción antioxidante.* Tesis presentada en opción al grado de Doctor en Ciencias Forestales. Universidad de Pinar del Río. Cuba.
- VAZQUEZ G., F. LÓPEZ-SUEVOS y J. GONZALEZ-ALVAREZ. 2005. Adhesivos fenol-urea-formaldehído modificados con taninos para contrachapados de uso exterior. *Inf. tecnol.* Vol 16 (2):41-46.