2025 | 16·20
GIJÓN | JUNIO
9º CONGRESO FORESTAL ESPAÑOL

9CFE-1431

Actas del Noveno Congreso Forestal Español
Edita: **Sociedad Española de Ciencias Forestales. 2025**.
ISBN: **978-84-941695-7-1**

Organiza

Economía circular aplicada a la recuperación de taninos hidrosolubles de castaño a partir de residuos forestales y de aserradero

FERNÁNDEZ SANTOS, P. (1), GONZÁLEZ ARROJO, A. (1), ÁLVAREZ SAIZ, J.R. (2) Y LUQUE RODRÍGUEZ, S.

(1) Fundación CETEMAS. Centro Tecnológico Forestal y de la Madera Bº Pumarabule S/N, 33936, Siero, Asturias, España.

(2) Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Medioambiental. Universidad de Oviedo. C. Julián Clavería 8, 33006, Oviedo, Asturias, España.

Resumen

Los residuos forestales son un recurso renovable de gran interés, debido a su potencial como fuente de compuestos y materiales de alto valor añadido, entre ellos los taninos. Estos compuestos químicos con aplicación en sectores industriales muy diversos, pueden obtenerse mediante un proceso de extracción hidrotermal de la biomasa, aplicando así el concepto de economía circular al aumentar la permanencia de los mismos en la cadena de uso. En este trabajo, se ha estudiado el efecto del tamaño de partícula en el proceso de extracción hidrotermal, obteniendo rendimientos a escala de laboratorio de 34.2 y 66.4 mg GAE/g biomasa para la astilla y la microastilla respectivamente, que se vieron ligeramente reducidos a 30.2 y 60.5 mg GAE/g biomasa a escala piloto. La caracterización de los extractos se realizó mediante espectroscopía UV-VIS y HPLC-MS, encontrándose abundancia en elagitaninos y galotaninos, especialmente vescalagina y castalagina, uno de los compuestos considerados característicos de la madera de castaño. Por último, dada su aplicación energética, se comparó el poder calorífico bruto de la biomasa antes y después de la extracción, encontrándose tanto para la microastilla como para la astilla una influencia prácticamente nula del proceso extractivo.

Palabras clave

Economía circular, residuos forestales de castaño, extracción hidrotermal, taninos.

1. Introducción

Uno de los principales retos para la industria actual es el aprovechamiento de los residuos y subproductos generados en las actividades productivas. Esto permitiría transicionar hacia una economía circular, en la que se obtuviese el máximo rendimiento de las mismas. El sector de la madera tiene un gran potencial en este aspecto, ya que genera importantes volúmenes de residuos lignocelulósicos que pueden ser aprovechados para un amplio abanico de posibilidades (ABILLEIRA et al., 2021; HASSAN et al., 2019). Dentro de la gran variedad de residuos generados, resultan especialmente interesantes aquellos procedentes de las operaciones de primera transformación, ya que se encuentran libres de otro tipo de sustancias como pinturas, barnices o colas. La ausencia de contaminantes hace que este tipo de biomasa sea especialmente apropiada como materia prima para procesos físico-químicos que permiten obtener de la biomasa productos de alto valor añadido (concepto de biorrefinería).

Entre las principales posibilidades dentro de las aplicaciones de biorrefinería se encuentra la obtención de taninos, compuestos aromáticos de tipo polifenólico que presentan propiedades antioxidantes y fungicidas (PIZZI, 2008; SHIRMOHAMMADLI et al., 2018). Un estudio reciente de CIRIMINNA et al., (2024)

revisa el estado del arte de investigación y usos de estos compuestos, encontrando para ellos utilidades de gran interés como suplementación en alimentación animal, aplicaciones farmacéuticas, como sustitutivo de fenoles sintéticos para la formulación de resinas y adhesivos e incluso potencial en aplicaciones de electroquímica. Algunas de las especies más representativas del norte de España, como el roble (*Quercus robur*) y el castaño (*Castanea sativa*) son ricas en taninos.

La técnica empleada para separar los taninos de la madera es una extracción hidrotermal sólido-líquido. La eficacia del proceso depende de varios parámetros, fundamentalmente la temperatura del proceso, ratio sólido-líquido, el tiempo de contacto y el tamaño de partícula (GAGIĆ et al., 2020; RAJHA et al., 2014). Entre ellos, el tamaño de partícula resulta especialmente importante, ya que afecta a otros aspectos cruciales del proceso, como el almacenamiento, pretratamiento y manejo de la biomasa o necesidades de filtración y protección de equipos.

2. Objetivos

El objetivo del presente trabajo es el estudio del efecto del tamaño de partícula en el marco del desarrollo y optimización de un procedimiento eficiente y sostenible para la extracción hidrotermal de taninos hidrolizables de castaño a partir de biomasa forestal residual. A este respecto, se estudió el efecto de este parámetro en la extracción, la composición cualitativa de los extractos, y el efecto de todo el proceso en el poder calorífico de la biomasa residual, cuya aplicación final es la fabricación de pellets para abastecer calderas de biomasa. Finalmente, se estudió la extrapolación de condiciones a escala piloto.

3. Metodología

Para realizar los ensayos de extracción, se emplearon dos tipologías de biomasa, procedentes de residuos de operaciones forestales y de aserradero.

- El primer tipo fue biomasa astillada, con una granulometría de P31 según la norma UNE-EN ISO 17225-4:2021.
- El segundo tipo fue microastilla, con un tamaño inferior a 3.15 mm

En el estudio a escala de laboratorio, las extracciones siguieron un ratio 1/10 S/L (S-biomasa/L-agua) en agua, a una temperatura de 100ºC hasta alcanzar equilibrio, tomando muestra periódicamente para su posterior análisis de control de proceso.

Para la validación a escala piloto, las extracciones se llevaron a cabo en un autoclave de 220 L de capacidad, empleando un ratio S/L 1/10 a una temperatura de 100ºC, con un periodo de calentamiento en este caso de 4 h hasta temperatura constante y un estudio del proceso durante dos horas, tomando muestra periódicamente para su posterior análisis de control de proceso. Así mismo, la biomasa sometida a la extracción fue analizada antes y después del proceso para determinar su poder calorífico.

Las muestras de extracto recogidas se caracterizaron empleando diversas técnicas. El contenido en sólidos se determinó por secado en estufa (Memmert GmbH + Co.

KG, Alemania) hasta peso constante a 103ºC. Las cenizas se determinaron por calcinación en mufla (Nabertherm GmbH, Alemania) a 550ºC. El contenido fenólico se determinó aplicando el método de Folin-Ciocalteau (SINGLETON y ROSSI, 1965), mientras que la capacidad antioxidante se determinó aplicando el método del DPPH. Ambas analíticas se realizaron empleando un lector de placas Synergy™ HT UV-VIS (ultravioleta-visible) (Biotek Instruments Inc., EEUU) a 750 nm para el método del Folin y a 517 nm para el método del DPPH. Todos los análisis se realizaron por triplicado.

Para el análisis pormenorizado de los compuestos presentes en los extractos, se empleó cromatografía líquida de alta resolución acoplada a espectrometría de masas (HPLC-MS) con ionización por electrospray y detección por triple-cuadrupolo (Shimadzu, Japón). 2 mg de extracto secado por spray se disolvieron en 1 mL de agua ultrapura, a la que se añadió 0.1 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) para mejorar la solubilidad. Se llevó a cabo un análisis “on-flow” para determinar cualitativamente la composición de los extractos tánicos a partir del espectro de masas.

El efecto del proceso sobre la biomasa se evaluó comparando su poder calorífico antes y después de la extracción, empleando un calorímetro de camisa estática Parr 6400 (Parr Instrument Company, EEUU). Las muestras de biomasa se secaron en una estufa (Memmert GmbH + Co. KG, Alemania) y se trituraron hasta un tamaño de 0.5 mm empleando un molino de cuchillas Retsch SM 100 (Retsch GMmbH, Alemania). El poder calorífico se determinó posteriormente sobre un pellet de 1 g prensado a partir de la biomasa anterior.

4. Resultados

La Figura 1 muestra los resultados obtenidos para las extracciones, a escala de laboratorio y piloto, para las muestras en forma de astilla y microastilla. En general, se obtienen rendimientos de extracción ligeramente superiores en el laboratorio que a escala piloto, además de que la extracción también es ligeramente más rápida. En el caso de laboratorio, se obtuvieron rendimientos máximos de 34.2 ± 1.4 y 66.4 ± 0.3 mg equivalentes de ácido gálico (GAE) / g de biomasa seca, para la astilla y la microastilla respectivamente. En el caso del piloto, los rendimientos obtenidos fueron ligeramente menores, de 30.2 ± 1.4 y 60.5 ± 0.4 mg GAE/g biomasa seca respectivamente. Comparando el tamaño de partícula, destaca que al emplear microastilla no solo se alcanzan valores de rendimiento más elevados, sino que además el proceso de extracción se acelera significativamente.

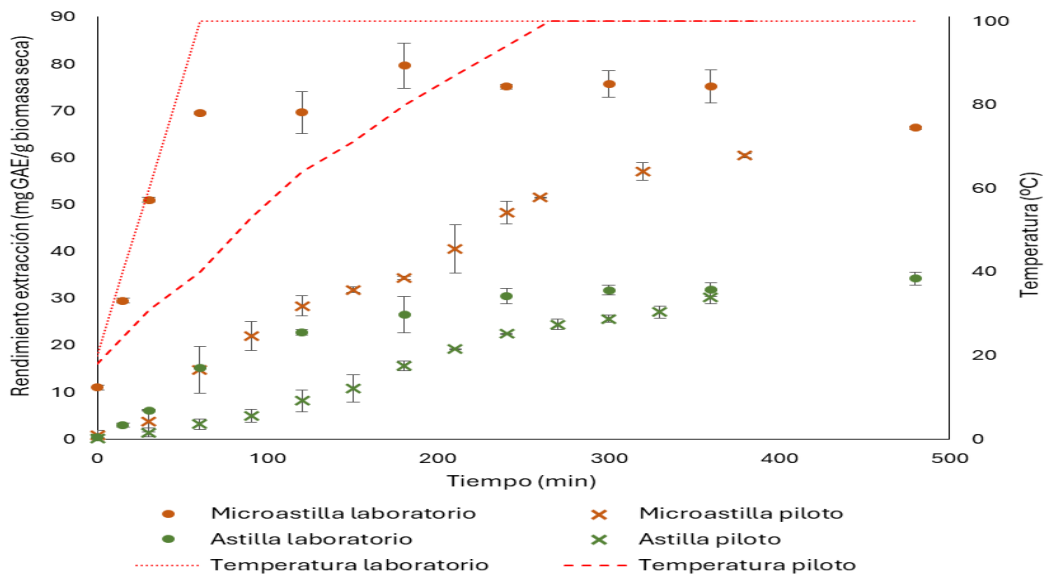

Figura 1. Rendimientos de extracción obtenidos en los diferentes experimentos

A continuación, se muestra en las tablas 1 y 2, los resultados obtenidos a partir de los diferentes experimentos y análisis realizados durante el ensayo. La tabla 1 muestra los rendimientos finales de la extracción a escala laboratorio y piloto, la caracterización del extracto seco final y el análisis del poder calorífico de la biomasa antes y después de la extracción. Junto con los resultados del análisis del extracto seco obtenido en el proceso piloto, se ha incluido a modo comparativo, la caracterización realizada como parte del estudio, de dos muestras de taninos comerciales de castaño disponibles en el mercado.

En la tabla 2 se muestran los principales compuestos detectados mediante espectrometría de masas. Se trata de compuestos polifenólicos, de tipo galotaninos y elagitaninos, todos ellos pertenecientes a la familia de los taninos hidrolizables en los que es rica la madera de castaño.

Tabla 1. Caracterización de extractos finales a escala laboratorio y piloto, de taninos de castaño comerciales y de poder calorífico de la biomasa

Parámetros	Astilla P31		Microastilla	
	Lab.	Piloto	Lab.	Piloto
Resultados de extracción				
Rendimiento FT (mg GAE/g bm seca)	34.2 ± 1.4	30.2 ± 1.4	66.4 ± 0.3	60.5 ± 0.4
Rendimiento MS (mg MS/g bm seca)	72.0 ± 1.6	61.7 ± 1.1	144 ± 5.4	99.6 ± 2.8
Poder calorífico bruto base seca (MJ/kg)				
Biomasa fresca	19.5 ± 0.1		19.4 ± 0.1	
Biomasa extraída	19.6 ± 0.1	19.7 ± 0.1	19.5 ± 0.1	19.6 ± 0.1
Características finales extracto seco (1)				
	Astilla P31	Microastilla	Taninos comerciales	
			1	2
Contenido Fenólico	488 ± 27	478 ± 25	404 ± 1	122 ± 1

(mg GAE/g m. seca)				
Contenido en Cenizas (mg CZ/g m. seca)	29.9 ± 0.2	30.5 ± 0.4	15.2 ± 0.3	31.1 ± 0.6
C. Antioxidante IC50 (ug/mL)	13.7 ± 1.1	14.9 ± 0.9	10.6 ± 0.5	76 ± 2

(1) En condiciones de laboratorio, no se puede obtener suficiente cantidad de extracto como para continuar con el proceso, por lo que el análisis del extracto seco se realiza únicamente sobre las extracciones piloto

Tabla 2. Principales compuestos detectados en los extractos de castaño mediante el análisis por espectrometría de masas

Compuesto	Fórmula	[M-H]1-	[M-2H]2-	Fragmentos [M-H]1-
Ácido gálico	$C_7H_6O_5$	169	-	-
Ácido digálico	$C_{14}H_{10}O_9$	321	-	169
Ácido elágico	$C1_4H_6O_8$	301	-	-
Monogaloil-glucosa	$C_{13}H_{16}O_{10}$	331	-	313, 295
Digaloil-glucosa	$C_{20}H_{20}O_{14}$	483	-	313
HHDP-glucosa	$C_{20}H_{18}O_{14}$	481	-	301
Galoil-HHDP-glucosa	$C_{27}H_{22}O_{18}$	633	-	481, 301
Vescalina/Castalina	$C_{27}H_{20}O_{18}$	631	-	613, 301
Vescalagina/Castalagina	$C_{41}H_{26}O_{26}$	933	466	631, 613, 301, 169
Grandinina/Roburina E	$C_{46}H_{34}O_{30}$	-	532	301, 169
Roburina A/D	$C_{82}H_{50}O_{51}$	-	924	613, 301, 169

Además de la concentración final de los extractos obtenidos tanto a escala de laboratorio como escala piloto, puede verse el efecto de la extracción sobre el poder calorífico de la biomasa, un aspecto fundamental de cara a su potencial empleo como combustible para la producción de energía. A este respecto, se observó que en ambos casos el poder calorífico bruto en base seca tras la extracción se mantiene, proporcionando valores de 19.4 a 19.5 MJ/kg para la microastilla, y de 19.6 a 19.7 MJ/kg para la astilla.

5. Discusión

Como puede observarse en la sección de resultados, el tamaño de partícula es un parámetro de gran influencia en los procesos de extracción. Afecta significativamente a la cantidad de compuestos de interés extraídos, y sobre todo a la velocidad de la extracción, ya que la disminución del tamaño de partícula mejora la accesibilidad del extractante a la estructura de la biomasa. A escala de laboratorio, el equilibrio se alcanza en torno a 5 horas de proceso para la astilla, mientras que para la microastilla se llega en unas 3 horas. Estos resultados son coherentes con respecto a los reportados por otros autores que han investigado el efecto del tamaño de partícula en procesos de extracción sólido-líquido (ABILLEIRA et al., 2021; RAJHA et al., 2014). Cabe destacar que, en el caso de las extracciones realizadas con microastilla a escala de laboratorio, se observa una disminución del rendimiento a las 8 horas de extracción, lo cual puede corresponderse a una degradación de los compuestos fenólicos debido al tiempo y la temperatura, mostrando la termo labilidad de estos compuestos.

En el caso de la validación a escala piloto, al igual que en las extracciones a pequeña escala, se observa la mayor velocidad de extracción en el caso de la microastilla, así como mayores valores globales en términos de rendimiento de extracción. A este respecto, la microastilla *vs.* astilla presentan unos rendimientos de extracción relativos respecto al contenido fenólico total inicial, de 50% y 60% a escala laboratorio y 37% y 48% a escala piloto, en ambos casos en una etapa. Para dos etapas, los rendimientos se incrementan a 69% y 78% en laboratorio, y 62% y 69% en el piloto. Los tiempos utilizados, 4 horas de calentamiento y 2 de temperatura constante, se asemejan a los habituales que se emplean en procesos productivos de taninos, siendo estos de en torno a 6 horas (CIRIMINNA et al., 2024; COSTA et al., 2021).

A efectos de rendimiento de extracción, resulta evidente que la utilización de microastilla mejora la eficacia del proceso. No obstante, también puede presentar una serie de inconvenientes:

- La manipulación de finos resulta más compleja que la manipulación de astilla. Esto puede hacerse especialmente patente cuando la biomasa está completamente cargada de humedad, ya que tiende a apelmazarse y formar bloques relativamente compactos que pueden atascar sistemas convencionales de transporte, como por ejemplo tornillos sinfín o sistemas de lecho fluido.
- La utilización de finos requiere de sistemas de filtración y retención en los equipos de proceso, para evitar que derive a conductos y/o sensores, pudiendo ocasionar daños diversos tanto en el equipamiento como en el desarrollo del proceso.
- La necesidad de un pretratamiento de la biomasa (triturado, cribado y secado cuando sea necesario por los requerimientos de la maquinaria) para alcanzar el tamaño de partícula buscado (microastilla) puede impactar en el balance económico, energético y de eficacia del proceso global.

Teniendo en cuenta estos aspectos, es necesario realizar una evaluación técnico-económica detallada antes de establecer cuál es el formato de biomasa más adecuado para la extracción, considerando los costes asociados a los inconvenientes antes mencionados.

Por otro lado, la comparativa entre el extracto seco obtenido en el estudio y taninos de castaño comerciales muestra resultados interesantes. En el caso del contenido fenólico, se observa que el extracto tánico obtenido en CETEMAS presenta un contenido fenólico más elevado que el del tanino comercial 1, y muy superior al del tanino 2. Respecto a las cenizas, el tanino comercial 1 muestra un contenido significativamente menor al obtenido en CETEMAS y al 2, que son similares. Esto puede deberse a diferentes factores: grado de desionización del agua, impurezas en la biomasa de partida o condiciones de extracción. Por último, el tanino obtenido en CETEMAS y el comercial 1 presentan capacidades antioxidantes similares, y mucho mejores que las del tanino 2.

Respecto al análisis pormenorizado de los compuestos presentes en los extractos, se han encontrado varios de los compuestos reportados previamente por otros autores (AGARWAL et al., 2021; CERULLI et al., 2020; VENTER et al., 2019). La mayoría de estos compuestos se corresponden con elagitaninos, una familia de taninos hidrolizables basados en derivados del ácido elágico. Atendiendo a la intensidad de las señales detectadas, el compuesto mayoritario es la vescalagina/castalagina (M=934), que se detecta mayoritariamente di-deprotonada [M=934 - 2H]2- en m/z 466 y fragmentada tras la pérdida de un ácido elágico (M=302), en forma de castalina/vescalina en m/z 631. Otra familia de compuestos con elevada presencia son los glucósidos, compuestos formados por una unidad de glucosa con sustituyentes fenólicos de tipo gálico o elágico. Dentro de esta familia se han encontrado la mono-, di-, HHDP- y galoil-HHPD-glucosa, con unos valores de m/z de 331, 483, 481 y 633 respectivamente. Por último, aunque de forma minoritaria, se detectaron los dos compuestos fundamentales de los taninos hidrolizables, los ácidos gálico y elágico (m/z de 169 y 301 respectivamente), así como otros elagitaninos de la familia de las roburinas (grandinina/roburina E y roburina A/D).

Finalmente, la comparativa entre el poder calorífico de la biomasa antes y después del proceso de extracción son muy similares, con variaciones inferiores al 1%. Esto implica que la extracción de taninos no afecta negativamente al poder calorífico de la biomasa, por lo que su calidad como combustible no se ve comprometida, resultados que se alinean con los obtenidos por XAVIER et al. (2021). Lo que sí debe destacarse es el coste, energético y de eficacia que implica el secado de la biomasa desde la humedad de salida del proceso de extracción hasta la humedad necesaria para su utilización como combustible, aspecto no tratado en este estudio.

6. Conclusiones

Este estudio ha permitido obtener información interesante sobre el proceso de extracción de taninos de biomasa residual de castaño. En primer lugar, se ha constatado la importancia del tamaño de partícula de la biomasa con la que se realiza el proceso. No obstante, aunque tamaños de partícula pequeños dan lugar a mejores rendimientos, presentan una serie de peculiaridades que pueden complicar el escalado industrial del proceso.

Con respecto a la composición pormenorizada de los extractos obtenidos, se han encontrado varios de los compuestos esperados de acuerdo con el perfil fenólico del castaño, con predominancia de elagitaninos y galotaninos.

Finalmente, se ha podido concluir que el aprovechamiento de la biomasa para la obtención de taninos no afecta negativamente a su poder combustible, por lo que resulta una opción muy interesante de cara a extraer un mayor rendimiento de una corriente residual. No obstante, es necesario llevar a cabo una evaluación técnico-económica más profunda con el fin de determinar su viabilidad económica como proceso industrial.

7. Agradecimientos

Los autores desean agradecer la financiación proporcionada por parte del Gobierno del Principado de Asturias a través del Programa de Ayudas para la Realización de Proyectos de I+D, Convocatoria 2018 (IDE/2018/000383) y Convocatoria 2020 (DE/2020/000473), Plan de Ciencia, Tecnología e Innovación (PCTI), y Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER). Asimismo, el autor y estudiante de doctorado Pablo Fernández agradece al Gobierno del Principado de Asturias la Ayuda Severo Ochoa, número BP20-135.

8. Bibliografía

ABILLEIRA, F., VARELA, P., CANCELA, Á., ÁLVAREZ, X., SÁNCHEZ, Á., VALERO, E., 2021. Tannins extraction from *Pinus pinaster* and *Acacia dealbata* bark with applications in the industry. *Industrial Crops and Products* 164, 113394.

AGARWAL, C., HOFMANN, T., VRŠANSKÁ, M., SCHLOSSEROVÁ, N., VISI-RAJCZI, E., VOBĚRKOVÁ, S., PÁSZTORY, Z., 2021. In vitro antioxidant and antibacterial activities with polyphenolic profiling of wild cherry, the European larch and sweet chestnut tree bark. *Eur Food Res Technol* 247, 2355–2370.

CERULLI, A., NAPOLITANO, A., MASULLO, M., HOŠEK, J., PIZZA, C., PIACENTE, S., 2020. Chestnut shells (Italian cultivar “Marrone di Roccadaspide” PGI): Antioxidant activity and chemical investigation with in depth LC-HRMS/MSn rationalization of tannins. *Food Research International* 129, 108787.

CIRIMINNA, R., MENEGUZZO, F., PETRI, G.L., MENEGUZZO, C., ANGELLOTTI, G., PAGLIARO, M., 2024. Chestnut tannin: New use, research and bioeconomy. Journal of *Bioresources and Bioproducts* 9, 246–252.

COSTA, G., GOZZI, D., FERRANTE, M., ZAMBELLI, P., 2021. Use of a chestnut tannin extract as an acaricidal agent. ES2801851T3.

GAGIĆ, T., KNEZ, Ž., ŠKERGET, M., 2020. Subcritical Water Extraction of Chestnut Bark and Optimization of Process Parameters. *Molecules* 25, 2774.

HASSAN, MD.K., VILLA, A., KUITTINEN, S., JÄNIS, J., PAPPINEN, A., 2019. An assessment of side-stream generation from Finnish forest industry. *J Mater Cycles Waste Manag* 21, 265–280.

PIZZI, A., 2008. Chapter 8 - Tannins: Major Sources, Properties and Applications, in: Belgacem, M.N., Gandini, A. (Eds.), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier, Amsterdam, pp. 179–199.

RAJHA, H.N., DARRA, N.E., HOBAIKA, Z., BOUSSETTA, N., VOROBIEV, E., MAROUN, R.G., LOUKA, N., 2014. Extraction of Total Phenolic Compounds, Flavonoids, Anthocyanins and Tannins from Grape Byproducts by Response Surface Methodology. Influence of Solid-Liquid Ratio, Particle Size, Time, Temperature and Solvent Mixtures on the Optimization Process. *Food and Nutrition Sciences* 5, 397–409.

SHIRMOHAMMADLI, Y., EFHAMISISI, D., PIZZI, A., 2018. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. *Industrial Crops and Products* 126, 316–332.

SINGLETON, V.L., ROSSI, J.A., 1965. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *Am J Enol Vitic*. 16, 144–158.

VENTER, P., CAUSON, T., PASCH, H., DE VILLIERS, A., 2019. Comprehensive analysis of chestnut tannins by reversed phase and hydrophilic interaction chromatography coupled to ion mobility and high resolution mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 1088, 150–167.

XAVIER, L., BARRENENGOA, M., DIESTE, A., AMILIVIA, A., PALOMBO, V., SABAG,

M., ZECCHI, B., 2021. Valorization of Pinus taeda bark: source of phenolic compounds, tannins and fuel. *Eur. J. Wood Prod.* 79, 1067–1085.