



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**PRODUCCION DE VAINILLINA
A PARTIR DE
EFLUENTES RICOS EN LIGNINA**

T E S I S

DIONISIO DESEANO COBOS

INGENIERO QUIMICO

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE GENERAL

CAPITULO I	Página
INTRODUCCION	
Objetivo del presente trabajo.	1
CAPITULO II	
GENERALIDADES	
Antecedentes generales de la vainillina.	4
Manufactura de la vainillina.	8
Usos de la vainillina.	13
Aspectos generales del bagazo.	16
Componentes del bagazo.	19
Celulosa.	19
Hemicelulosa.	22
Lignina.	24
Composición y estructura de la lignina.	26
Formulaciones de la lignina	29
Reacciones químicas de la lignina.	39
Extractos	45
Composición y estructura de los extractos.	47
Generalidades de los licores sulfúricos de desecho.	52
Composición del licor negro	55

CAPITULO III

BASES DE LA EXPERIMENTACION	Página
Características del producto.	57
Características de las materias primas.	58
Reacciones químicas presentes en el proceso de bagazo de caña.	63
Condiciones de operación del proceso de bagazo de caña.	66
Topología del proceso de bagazo.	68
Condiciones de operación del proceso de los licores sulfíticos de desecho.	70
Topología del proceso de los licores sulfíticos de desecho.	72

CAPITULO IV

EXPERIMENTACION

Desarrollo de las etapas del proceso de bagazo de caña de azúcar.	
1.- Etapa de digestión.	74
2.- Etapa de oxidación.	83
3.- Etapa de recuperación de vainillina.	86
Desarrollo del proceso de los licores sulfíticos de desecho.	91

	Página
Análisis del bagazo de caña.	94
Análisis de vainillina por:	
a.- Formación de una oxima	97
b.- Formación de un derivado de la 2,4-dinitrofenilhidrazina.	99
c.- Determinación volumétrica.	100
d.- Cromatografía de gases.	101
e.- Espectroscopía infrarroja.	107
Resultados experimentales.	106
 CAPITULO V	
ANALISIS DE LOS RESULTADOS	
Etapa de digestión.	115
Etapa de oxidación.	116
Etapa de recuperación de vainillina.	117
 CONCLUSIONES	 118
 BIBLIOGRAFIA	 121
 APENDICE	 125

CAPITULO I

INTRODUCCION

El presente trabajo de investigación, está enfocado hacia el aprovechamiento de alguno de los subproductos, tales como el bagazo de caña de azúcar y licores sulfúricos de desecho, de los ingenios azucareros y plantas productoras de pulpa celulósica respectivamente, con el objeto de obtener vainillina como producto principal de características tales, que puedan competir con sus homólogos en el mercado nacional.

El bagazo de caña de azúcar, es el subproducto principal del proceso de refinación de caña de azúcar, así como también constituye una entre las muchas fibras agrícolas utilizadas en la fabricación de pulpa celulósica. El bagazo no ha tenido una completa explotación industrial, ya que por lo general es utilizado dentro del mismo ingenio azucarero, como combustible para generar vapor de agua.

El bagazo de caña, no implica gran problema de costos en cuanto al proceso de su transformación, puesto que los costos de recolección, molienda y limpieza del material son cubiertos por el proceso de extracción de los jugos sacarosos de la caña de azúcar. Así como también cuando se compran las pajas de bagazo al ingenio azucarero, se encuentran en excelentes condiciones para su transformación industrial.

La producción nacional de caña de azúcar se encuentra con centrada principalmente en las regiones tropicales tales - como: Veracruz, Tabasco, Tamaulipas, Sinaloa, Oaxaca, San Luis Potosí, Nayarit, Jalisco, Michoacán y Morelos. Lo anterior pone de manifiesto el gran valor que este excedente agrícola tiene en la economía de las distintas zonas de la república mexicana antes mencionadas, además de la potencialidad - para el desarrollo agroindustrial en el aprovechamiento de este excedente agrícola.

Su aprovechamiento en la producción de vainillina, ofrece de grandes posibilidades, debido a su contenido de lignina que es la materia prima principal en la elaboración de este producto. Para ello la lignina es oxidada por la acción de álcalis fuertes, provocando de esta manera el rompimiento de su molécula monomérica, quedando la vainillina libre en el seno de la solución, siendo recuperada por la formación de una sal de bisulfito de sodio.

Por otro lado, los licores sulfúricos de desecho de las industrias productoras de pulpa celulósica y papel, son los efluentes de los digestores o unidades de cocimiento. Actualmente el uso principal que se le da a dichos efluentes es la recuperación del licor verde, que consiste principalmente de hidróxido de calcio, el cual es caustificado con carbonato de sodio y clarificado obteniéndose de esta-

manera el licor de cocimiento el cual es recirculado a la unidad de cocimiento, formando así un ciclo de recuperación de reactivos, a partir de los licores negros o de de secho. Pero durante el proceso de recuperación del licor blanco, son quemados todos los compuestos orgánicos incluyendo las ligninas que contienen los licores negros, como ácido lignosulfónico. En esta investigación se propone recuperar la lignina de los licores negros, por formación de un lignosulfonato de calcio, cuya oxidación alcalina da origen a la formación de vainillina en el seno líquido tratándose recuperar por un sistema de extracción en fase líquida.

CAPITULO II

GENERALIDADES

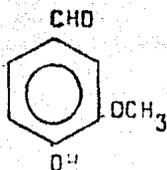
11.1 Antecedentes generales de la vainillina.

La vainillina es el principio aromático de la vaina del fruto de la vainilla planifolia, de la familia de las orquidáceas. Crece en México, Madagascar, Java, isla de Guadalupe y otros lugares más.

Se encuentra en forma natural en muchos productos vegetales, particularmente en la vaina de la vainilla. En menores cantidades, se encuentra en la cáscara de las papas, en el benjuí del Siam, en el bálsamo del Perú, en la remolacha azucarera, en la cola macerosa de varias plantas, en ciertas flores y semillas y en un gran número de plantas comunes. También es un derivado de la lignina, que se encuentra en cantidades apreciables en el licor sulfítico de desecado, en la fabricación de pulpa celulósica mediante el proceso al sulfite, siendo esta la fuente principal de vainillina.

Las primeras investigaciones sobre vainillina fueron realizadas por dos farmacéuticos franceses: Veé que es el que le da el nombre y Charles que establece su verdadera composición. Su constitución definitiva fue determinada por Tiemann y colaboradores en el año de 1874. Así como también realizó su síntesis a partir de la coniferina. Leire la obtuvo a partir de la esencia del clavo.

La fórmula empírica de la vainillina es : $C_8H_8O_3$.



II.1.1 Nombre genérico de la vainillina.

Los nombres genéricos de la vainillina son principalmente:

- a.- Vanilaldehído.
- b.- Aldehído vanílico
- c.- 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído.
- d.- Éter-3-metílico del aldehído protocatéquico.
- e.- Aldehído metil pirocatéquico.

II.1.2 Propiedades físicas y químicas de la vainillina.

La vainillina son cristales en forma de aguja prismáticas-cuyo punto de fusión se encuentra aproximadamente entre 80a-81 °C; punto de ebullición de 248 °C, su densidad específica es de 1.056; calor de disolución 5.2 calorías/mol, cuando una mol de vainillina en 30 litros de agua es neutralizada con hidróxido de sodio 0.2 normal, su calor de combustión es de -914.7 calorías /mol a presión constante. 1014.4 calorías/mol a volumen constante. Es soluble en agua (una parte y cinco partes de vainillina en cien partes de agua, a 14 °C y 75 °C

respectivamente); en glicerol (aproximadamente 4,5 % en peso a 25 °C), en alcohol etílico es soluble aproximadamente en 50, 75 y 95 %, Es también soluble en cloroformo, éter, sulfuro de carbono, ácido acético glacial, piridina y en soluciones de hidróxido de metales alcalinos.

Es lentamente oxidada, en el aire húmedo a ácido vainillínico. Calentando en el aire hasta la ebullición, se descompone, regenerando la pirocatequina. En un gas inerte (CO_2 , N_2), la vainillina permanece inalterada hasta 285 °C. Su solución acuosa es ácido al papel tornasol. Es alterada por la luz, no siéndolo por la luz polarizada.

Propiedades químicas.

A.- Por su función fenol.

- 1.- Se combina fácilmente con álcalis, dando origen a fenolatos frecuentemente bien cristalizados.
- 2.- Por adición de 3 a 5 gotas de cloruro férrico a 10 ml. de una solución saturada, fría de vainillina, se produce una coloración azul, calentando la mezcla a 80 °C por unos minutos, el color cambia a café y por enfriamiento se forma un precipitado blanco.
- 3.- El ácido sulfúrico concentrado disuelve la vainillina coloreándola a amarillo.

B.- Por su función aldehído.

- 1.- Con el bisulfito de sodio en solución saturada, produce una combinación bisulfítica muy estable y muy soluble en agua. Aprovechando esta propiedad, la vainillina es completamente extraída de las soluciones etéreas por simple agitación con una solución saturada de bisulfito de sodio, la que más tarde es precipitada por adición de ácido sulfúrico diluido.
- 2.- La vainillina calentada con ácido clorhídrico diluido, es convertida en cloruro de metilo y ácido protocatéquico.
- 3.- La vainillina reduce el nitrato de plata amoniacal.
- 4.- Por adición de subacetato de plomo a una solución fría de vainillina, se genera un precipitado blanco que es parcialmente soluble en agua caliente, pero soluble en ácido acético.

Las substancias que frecuentemente se emplean para adulterar la vainillina son:

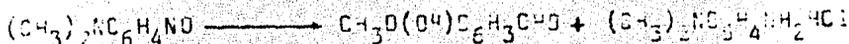
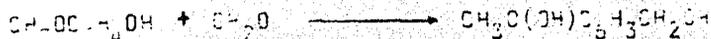
Acetanilida, Acetisoeugenol, ácido Benzoico, ácido Salicílico, hidrato de Terpina y Sacarosa. Cualquiera de estas substancias varían el punto de fusión de la vainillina comercial.

II.1.3 Manufactura de vainillina.

Las relaciones existentes en constitución entre la vainillina y ciertas sustancias extraídas de los vegetales, tales como la coniferina, el guayacol, eugenol extraída de la esencia del clavo, la lignina de las maderas, así como también de los licres sulfíticos, proporcionan --- diversos métodos de manufactura de vainillina, tales como:

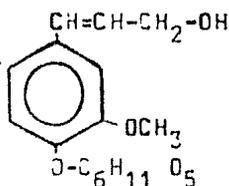
1.- A partir de guayacol.

El guayacol (éter monometílico de tirocatecol), obtenido del alquitrán de hawa, por destilación de la fracción fenólica del alquitrán de hulla o a partir del o-diclorobenceno, es tratado con formaldehído y para-nitroso-N-N-dimetilanilina en presencia de metanol vertido en agua y ácido clorhídrico, el tiempo de reacción es de dos horas. El metanol es separado por destilación, la mezcla de reacción es extraída con benceno, después de separar el benceno, la vainillina libre es filtrada y secada, la reacción que se lleva a cabo es (1).

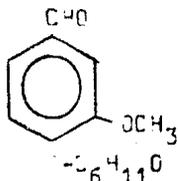


2.- A partir de la coniferina.

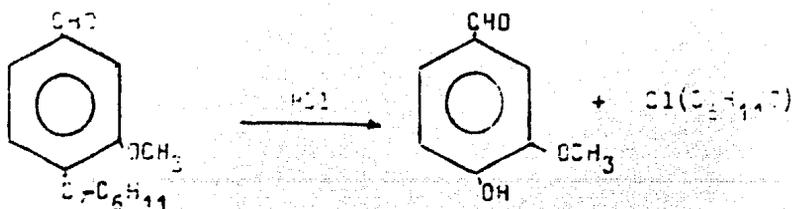
La coniferina es un glucósido descubierto por Hartig -- en las capas del cambium del árbol de las coníferas. Su estructura molecular es:



Cuando la coniferina es hidrolizada se desdobra en glucosa y alcohol coniférico ($C_{10} H_{12} O_3$), por oxidación de la coniferina con mezcla crómica, donde la cadena lateral es parcialmente quemada y transformada en función aldehído dando origen a la glucovainillina.

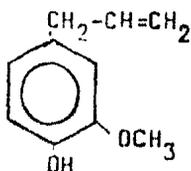


La glucovainillina es hidrolizada por ácidos dando origen a glucosa y vainillina libre, que es recuperada por extracción.



3.- A partir de eugenol.

El eugenol constituye la esencia del clavo, su fórmula estructural es:

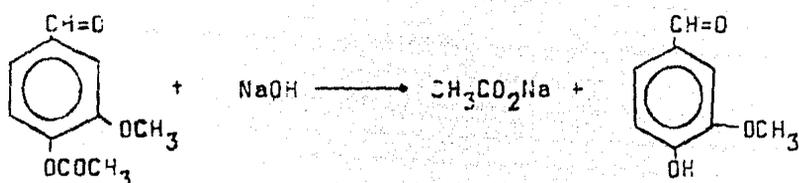


El aceite volátil de clavo y de la hoja de canela (que -- contiene aproximadamente un 40 % de eugenol), son tratados -- con álcali, el cual a expensas de su función fenol, disuelve -- el eugenol al estado de derivado sólido. Esta solución acidi-- ficada nos regenera el eugenol ya purificado para la forme-- ción de vainillina. Es necesario la formación de un isómero -- intermediario del anterior isoeugenol, donde la función eti-- lénica está inmediata al núcleo. Dicha isomerización se obtie-- ne con potasa alcohólica en ebullición o potasa acuosa bajo-- presión.



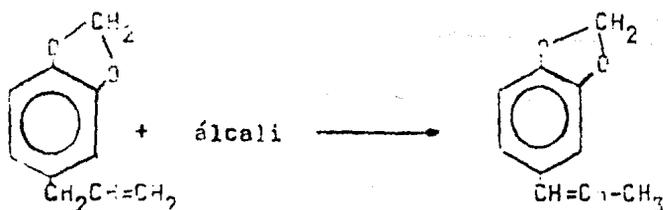
Bloqueando por acetilación la función fenol el isoeuge-- nol obtenido, con el fin de preservarlo de la oxidación to--

tal y de esta manera poder llegar al acetil isoeugenol. Por oxidación con permanganato de potasio, ozono o por dicromato de potasio en un medio sulfúrico al 35 %, en presencia de ácido sulfanílico o ácido benzoico, se logra obtener el derivado acetilado de la vainillina, el cual mediante saponificación se obtiene la vainillina libre (2).



4.- A partir de safrol.

El safrol (aceite de sasafrás), contenido del aceite de alcanfor, da origen al isosafrol, mediante tratamiento con álcali.



El isosafrol es convertido en aldehído protocatótico, (OH)₂C₆H₃CHO, el cual por metilación da origen a la vainillina.

Industrialmente la vainillina es obtenida principalmente de los licores sulfúricos de desecho de las industrias productoras de pulpa celulósica. Uno de los procesos industriales que se desarrollaron fue el Marathen-Howard. En el cual el líquido sulfúrico residual es precipitado fraccionalmente con hidróxido de calcio, dando origen a un sólido, que es un lignosulfonato de calcio, libre de carbohidratos. El sólido se hace reaccionar bajo presión con una solución concentrada de hidróxido de sodio, 2 a 3 % de la lignina es transformada a vainillina, como sal sódica, es extraída directamente de la solución con butanol. Esta es extraída con solución acuosa de hidróxido de sodio, la solución acuosa al reaccionar con una solución de anhídrido sulfuroso, se obtiene la vainillina libre como producto de adición de bisulfito de sodio, la mezcla de reacción es acidificada y se elimina el anhídrido sulfuroso, obteniéndose la vainillina libre, separándose por extracción con cloroformo. Se purifica por destilación a alto vacío, recristalización acuosa. Este proceso ha tenido éxito desde 1937.

Existen otros procesos industriales para la manufactura de vainillina, tales como el proceso Howard-Smith, el Ontario Paper, otros. Todos los procesos existentes solo difieren en el tipo de álcali utilizado (3).

II.1.4 Grados y especificaciones de la vainillina.

La vainillina producida es vendida como grado USP (United-States Pharmacopœia) o grado FCC (Food Chemicals Codex). Ambas especificaciones requieren que el contenido de vainillina este entre 97 y 103 % en base seca. El grado USP deberá disminuir su rendimiento menos del 1 % cuando es secado durante 4 horas sobre sílica gel, mientras el grado FCC deberá ser menor del 0.5 %. Los residuos de ignición deben ser menor de 0.05 % en ambos casos.

II.1.5 Usos principales de la vainillina.

Debido al bajo costo de la vainillina, es ampliamente utilizada en lugar de la vainilla como sustancia aromática. No obstante, que las pruebas desarrolladas por la administración federal de alimentos y drogas, demostraron que una parte de la vaina de la vainilla equivale en aroma aproximadamente a 0.07 partes del aroma de la vainillina, debido a que la vainillina no tiene el aroma completo de la vainilla natural.

Aproximadamente el 80 a 95 % de la producción actual de vainillina se emplea como agente saborizante en helados, dulces, pasteles, bebidas alcohólicas, etc. El resto se utiliza principalmente en la manufactura de desodorantes, en la industria de la perfumería empleada como modificador o fijador, así como también su uso como comunicador de suavidad a cual-

quier tipo de olor, en tanto que su aroma característico queda encubierto.

También se emplea en cierta extensión para dar sabor y olor a preparaciones farmacéuticas de olor y sabor desagradable. Entre otros usos industriales que se le dan a la vainillina, se hallan la prevención de espuma en los aceites lubricantes, la prevención de sintanes para el curtido, el uso como abrillantador en los baños galvanoplásticos de cinc, como auxiliar para la oxidación del aceite de linaza y como agente solubilizante de la riboflavina.

La vainillina ha sido empleada también en la síntesis de la papaverina y en la preparación de otros derivados potencialmente útiles. Ciertas hidrazonas de vainillina tienen acción herbicida análoga a la del 2,4-D. La sal de cinc del ácido oitiovainillínico (formada por la reacción de vainillina y del polisulfuro de amonio en ácido clorhídrico alcohólico) es un inhibidor en la vulcanización. La 5-hidroxi-mercurivainillina, la 5-acetoxi-mercurivainillina y la 5-cloro-mercurivainillina tienen acción desinfectante. Aunque el compuesto 5-hidroxi posee una toxicidad para los microorganismos comparable a la del pentaclorofenato de sodio y a la del fosfato etilmercuríco, su toxicidad para los peces es mucho menor. Es, por consiguiente,

de interés potencial como desinfectante de los lodos residuales que las industrias descargan en los ríos donde se pesca.

Defichman y Fitzmiller, demostraron que la dosis mortal de vainillina en conejos, es aproximadamente de ocho gramos de vainillina per kilo de conejo, administrado -- por via oral(4).

11.1.6 Derivados de la vainillina.

Etilvainillina (3-etoxi-4-hidroxibenzaldehído, burbonal, vainillal), $C_2H_5O(OH)C_6H_3CHO$. Es un agente aromático sintético, de olor y sabor similar a la vainillina, - pero mucho más intenso.

Ácido vainillínico (ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzoico) $CH_3O(OH)C_6H_3COOH$, se forma por la fusión de la vainillina en hidróxido de potasio (5), o por oxidación con oxígeno de plata (5).

Éteres del ácido vainillínico. Se preparan con ácido vainillínico y el alcohol apropiado. Se emplean como preservativos de alimentos, como agentes de control de lodos y como desinfectantes.

Vainillato etílico, $CH_3O(OH)C_6H_3COOC_2H_5$. Tiene notable acción preservativa en el pescado salado y la fruta(7).

11.2 Aspectos generales del bagazo de caña.

El bagazo se obtiene directamente de la refinación de la caña de azúcar, que generalmente, es sembrada antes de iniciarse la época de lluvia. En su desarrollo, las cañas alcanzan por lo general una altura, entre 4.5 a 5.5 metros y su grosor varía entre 25 a 50 mm., siendo su grosor promedio de 30 a 38 mm. Al terminar la etapa de crecimiento, la caña de azúcar es cortada y transportada al ingenio azucarero, los medios utilizados para su transportación dependen principalmente de la localización del plantío. Dentro del ingenio, el tallo de la caña es molido, con el objeto de extraerle los jugos sacarosos, obteniéndose de esta manera el bagazo como un subproducto del proceso de refinación, el cual, recibe diferentes usos industriales.

El bagazo de caña destaca, entre las fibras agrícolas utilizadas en la fabricación de pulpa celulósica, así como también en la manufactura de vainillina. Uno de los atractivos que tiene el uso de bagazo de caña de azúcar en la manufactura de vainillina, se debe principalmente a que los costos de recolección, molienda y limpieza del material fibroso, son cubiertos por los costos en el proceso de refinación de la caña de azúcar. El bagazo comprado al ingenio, es empaquetado y almacenado en pilas con patrones de estiba definidos, recu-

briéndose la parte exterior de la estiba con un preservativo y la parte superior es cubierta con láminas asfaltadas, dejándose secar en almacenamiento previamente protegida de la humedad.

La producción mundial de bagazo de caña de azúcar actualmente es de 221,345.45 toneladas, en México la producción es aproximadamente de 10,771.7 ton. (8) y su aprovechamiento industrial es solo de el 3 al 5 % de la producción. Esto se debe principalmente a la poca difusión industrial que se le ha dado a este excedente agrícola, así como también, a que la mayoría de los ingenios azucareros utilizan el bagazo como combustible, aprovechando su poder calorífico.

11.2.1 Constitución química del bagazo de caña.

Un patrón referido a la composición química del bagazo de caña de azúcar, fue establecida por un grupo de investigadores de pulpa y papel de la W. R. Grace (9), el cual determinaron que la constitución química del bagazo de caña es:

Cenizas	1.79 %
Ext. alcohól-bencenc	1.65 %
Ext. agua caliente	3.91 %
Lignina	18.35 %
Pentosanos	32.34 %
Celulosa	43.25 %

Este análisis fue establecido para una longitud promedio de fibra de 1.8 mm.

Los tallos están constituidos principalmente de haces vasculares que se muestran como tejidos fibrosos en la caña de azúcar y de parénquima o médula que se muestra como tejido esponjoso, es el que contiene los jugos sacarosos, es además una de las partes de la caña, que consume mayor cantidad de reactivos. El parénquima puede ser solubilizado fácilmente.

Dentro de los tejidos fibrosos se puede observar que no todos los haces vasculares son iguales, ya que los que se encuentran en el centro de la caña están rodeados por la médula y están estructurados por un tipo de fibra individual en tanto los haces vasculares localizados en la corteza de la caña, están formados por otro tipo de fibra un poco más larga que la del centro de la caña. Los haces vasculares al ser liberados del parénquima y a su vez al ser impregnados o cocidos por los agentes químicos, producen un líquido con un alto contenido de lignina.

II.2.2 Principales componentes químicos de la fibra de bagazo de caña de azúcar.

A continuación se expone las características principales de los componentes del bagazo de caña.

II.2.2-1 Celulosa.

De todos los componentes de la fibra, la celulosa parece ser la más abundante, es el resultado de la fotosíntesis y el principal componente de la pared celular de todas las maderas, pajas, pastos y pelos de semillas. Frecuentemente se encuentra en forma fibrosa, teniendo como característica principal una resistencia a la tensión muy grande, además es insoluble en agua fría y caliente.

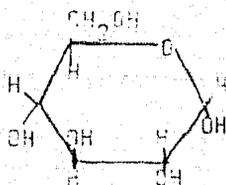
Es un polisacárido lineal, de cadena suficientemente larga como para ser siempre insoluble en agua, álcali diluido y ácidos a temperatura ambiente. Contiene solamente unidades de anhidro glucosa unidas con enlaces del tipo glucosídicos 1-4 beta, posee además una estructura perfectamente ordenada, su peso molecular está comprendido entre 165,000 a 810,000 unidades aproximadamente (13).

II.2.2-2 Composición y estructura química de la celulosa

En un análisis de la celulosa se determinó que su composición estaba dada por:

Carbono	44.4 %
Hidrógeno	6.2 %
Oxígeno	49.4 %

Esta composición corresponde a la estructura: $C_6H_{10}O_5$, de la α -D- glucosa.



II.2.2-3 Localización de la fibra.

La fibra celulósica está constituida de tres partes principales: lumen ó canal central, el espesor secundario donde se encuentra la celulosa y la pared primaria, donde se forma aparentemente una capa protectora siendo su disposición paralela al tallo de la planta.

Las moléculas filiformes de la celulosa difieren en longitud, y cualquier método que se utilice para determinar su grado de polimerización da origen únicamente a fibras promedio. Apesar de su magnitud, las moléculas individuales no son visibles al microscopio, ya que forman microfibrilares, algunas cu

yas propiedades han sido determinadas por medio de un análisis de rayos X, algunas áreas de la fibra parecen estar nítidamente ordenadas, paralelas unas con otras estrechamente empaçadas, mostrando un arreglo muy similar a la de un cristal. En otras zonas, sin embargo, las moléculas en las fibras se encuentran en forma desordenada. El arreglo de la fibra depende principalmente del origen de la celulosa.

En las zonas cristalinas los grupos OH de una molécula de celulosa se aproxima íntimamente a los de una molécula vecina paralela a ella. Estas moléculas se sostienen entre sí por fuerzas de valencia secundarias, algunas de las cuales se le atribuyen a fuerzas de van der Waals y otras debidas a las fuerzas más resistentes provocadas por la formación de los puentes de hidrógeno. Aunque tales fuerzas son mucho más pequeñas que las que involucran las fuerzas de valencia primaria, por ejemplo, la fuerza provocada por la ligadura glucosídica entre las unidades de glucosil en la celulosa, a este tipo de uniones se debe en parte, las sorprendentes propiedades de resistencia de las fibras de la celulosa.

Las zonas amorfas de la celulosa, en la parte de las microfibrilas dan origen a la elasticidad, a la capacidad de incremento de la celulosa.

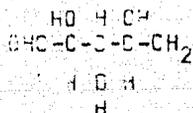
11.2.3 Hemicelulosa.

Cuando las maderas, pajas, pastos, fibras liberianas y pe de semillas se liberan de los extractos (solubles en agua - fría o en solventes orgánicos) y luego se liberan cuidadosa mente de la lignina, se obtiene un producto fibroso llamado - " Halcocelulosa ", formado de celulosa y otros polisacáridos. A estos polisacáridos generalmente se les conoce con el nom bre de " Hemicelulosa " o " Policosas ", incluyen los ácidos- Urónicos y sus sustituyentes.

11.2.3-1 Composición y estructura química

La hemicelulosa esta constituida principalmente de unida- des de azúcar diferentes a la glucosa.

La unidad estructural preponderante en la hemicelulosa es- la xilosa.



Estas presentes también unidades de rancosa en cantidades - apreciables, en forma anhidra como la anhidroxilosa, que es - la xilosa menos una molécula de agua. También existen

pequeñas cantidades de D-glucosa, X-D-galactosa, 3-L-arabino-
sa y algunos casos de X-D-mannosa.

II.2.3-2 Reacciones químicas de la hemicelulosa.

Una de las reacciones principales de la hemicelulosa, es -
la hidrólisis, formando de esta manera un polisacárido modi-
ficado conocido con el nombre de ácido aldobiurónico.

II.2.3-3 Propiedades químicas de la hemicelulosa.

La hemicelulosa es no fibrosa, con un grado de polimeriza-
ción aproximadamente de 130 a 150. Después de que la fibra -
es hidrolizada para formar manosa, galactosa, glucosa, arabi-
nosa y ácido aldobiurónico, la hemicelulosa es muy soluble -
en soluciones de hidróxido de sodio obteniéndola de la halo-
celulosa original. La hemicelulosa también contiene grupos -
acetilo que se saponifican cuando es extraída con álcalis.

II.2.3-4 Localización de la fibra.

La hemicelulosa es el constituyente más importante de la -
pared celular de las fibras, el cual ayudan a cementar las -
fibras entre sí, en las maderas duras constituyen aproxima-
mente un 20 a 25 % del material seco de las maderas que se -
usan para la fabricación de pulpa celulósica. En el bagazo -
de la caña de azúcar se encuentra en un 31 % aproximadamen-
te.

La hemicelulosa puede separarse de la halocelulosa por medio de un tratamiento con una solución acuosa de hidróxido de sodio ó potasio, de preferencia en atmósfera de nitrógeno

Cuando la hemicelulosa esta libre de nitrógeno se hinchan más que la celulosa, teniendo propiedades adhesivas, el cual posee en minima proporción las unidades de celulosa.- La hemicelulosa contiene unidades de azúcares diferentes a la glucosa (11).

11.2.4 Lignina.

Del latín lignum:leño, es después de la celulosa el constituyente principal de las fibras leñosas, se encuentra siempre asociada con la celulosa en el tejido del árbol, por lo que se encuentra químicamente combinada con la celulosa, carbohidratos u otros constituyentes para el cual su estructura no está bien definida, pero aislada aparece como una sustancia polimérica caracterizada principalmente por un número de grupos hidroxil y metoxil (4).

El término lignina se comenzó a usar en los inicios del siglo XIX, pero se le daba dicho nombre a toda las sustancias de la madera misma, más tarde el nombre de lignina se le daba a toda la porción que no era celulosa pero con--

forme se fué estudiando más sobre las maderas se logró -- extraer de esa porción que no era celulosa, diferentes com -- ponentes tales como: carbohidratos, taninos, resinas, ca -- tecoles y otros compuestos orgánicos y así el residuo se -- le siguió llamando lignina.

Conforme se fueron desarrollando las investigaciones -- de la separación e identificación de las diferentes subs -- tancias que componen la madera, se acumuló de esta manera suficiente información sobre dichos residuos, con lo que -- se estableció que sus propiedades eran específicas, tales que podrían ser considerados como un grupo de sustancias o como un polímero de una molécula de lignina definida, -- esta consideración prevalece actualmente. Por lo que se -- puede definir como un polímero aromático de la madera, -- que consiste principalmente de cuatro o más monómeros de -- fenilpropano sustituidos por una molécula.

11.2.4-1 Fuentes primarias de la lignina.

Los árboles son la fuente más abundante de lignina en -- la naturaleza, ya que tanto la corteza como la madera, -- contienen grandes cantidades de lignina. Las maderas de -- coníferas (maderas blandas), suelen contener más lignina -- (en promedio un 28 %) que los árboles de maderas duras, -- que en promedio solo contienen un 24 %, así como el paga -- zo de caña de azúcar solo contienen un 18 %.

El contenido de lignina depende principalmente de la fuente de que se trate, y de las condiciones en las que se desarrollan. Ejemplo, las maderas de verano tienen un mayor contenido de lignina que las de primavera, así como también los árboles viejos contienen más que los árboles jóvenes (12).

De lo anterior, se puede concluir que existe en la naturaleza una fuente muy variada de lignina, constituyendo una orientación para obtener el método más apropiado para evaluarlo como materia prima en la elaboración de vainillina.

11.2.4-2 Composición y estructura química de la lignina.

En esta sección, se exponerán algunos de los antecedentes sobre la estructura de la lignina, así como también la composición de la lignina.

Carbono	61 a 65 %
Hidrógeno	5 a 6.5 %
Oxígeno	29.5 a 34 %

El calor de combustión de la lignina es aproximadamente 6176 kcal/kg.

La lignina parece estar constituida principalmente de una mezcla de polimeros, de un monomero de peso molecular de 840-880 aproximadamente. La unidad estructural es de estructura parcialmente aromatica y se caracteriza por tener un grupo hidroxil-fenolico, tres o más hidroxilo alcohólicos y un número variable de metoxilo. No se ha podido determinar experimentalmente la presencia del grupo carbonilo en algunas ligninas (13).

El número de grupos metoxilos depende del origen de la lignina. Las maderas duras dan origen a ligninas que contienen del 20 al 21 % de grupos metoxilo por monomero, mientras que las maderas blandas solo contienen de 14 a 15 %.

El estudio de los espectros de absorción ultravioleta, indican que el anillo bencénico tiene un átomo de oxígeno, así como también la presencia de grupos cromóforos, carbonilos y enlaces dobles conjugados con el anillo bencénico. El espectro infrarrojo sugiere también un anillo aromático, y muestra una cantidad elevada de grupos alifáticos saturados C-H, también aparecen grupos hidroxilos, carbonilos de aldehidos y cetonas. En el estudio de rayos X, muestra imagenes típicas de una red cristalina de las sustancias orgánicas de peso molecular elevado (14).

La baja viscosidad específica de las soluciones de lignina indican que el grado de polimerización es menor que el de

la celulosa, esto se debe principalmente a que los polímeros de lignina no están formados de cadenas largas(9).

La estructura de la lignina ha sido estudiada por una variedad de métodos, incluyendo el analítico y degradativo en las reacciones paralelas de la lignina y compuestos modelos, dando origen a muchas especulaciones en la química de la lignina.

11.2.4-3 Formulaciones de la lignina.

Se han desarrollado un gran número de formulaciones - que puedan representar la unidad estructural de la lignina, apareciendo en las tres últimas décadas, fórmulas --- prácticas de ella, lográndose ligeros cambios en cada unidad estructural obtenida, debido a la creciente información obtenida al respecto

Una de las primeras hipótesis que se desarrollaron, - fue formulada por Klason en el año de 1897. Klason consideraba que la lignina se presenta químicamente y genéticamente relacionada con la coniferina, con algunos compuestos homólogos, también consideraba a la lignina como un compuesto macromolecular. Expone que las ligninas se forman de compuestos de carbono ($C_6 - C_3$), estas experiencias ayudarán a establecer una teoría más fundamentada para trabajos posteriores realizados por un gran número de

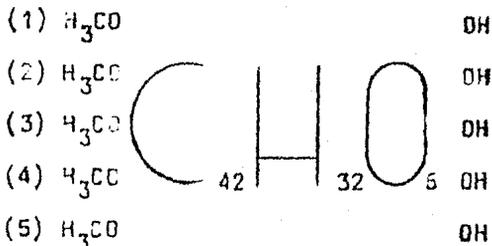
investigadores tales como Adkins y Harris, Freudenberg, -- Hibbert y colaboradores (15).

Freudenberg y colaboradores, especialmente Laustch, hicieron una gran contribución a la química de la lignina, - al descubrir su degradación en nitrobenzenceno alcalino, para dar derivados de benzaldehído en gran proporción, sin embargo, hay mucha evidencia en favor de la naturaleza aromática de la lignina, ya que una gran parte de los químicos sostienen que la lignina está formada por la aromatización de los constituyentes de la madera (16).

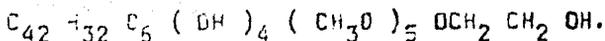
La hipótesis desarrollada por B. Holmberg en los años de 1935 y 1936 fue tomada como base para las investigaciones posteriores, esto se debe principalmente a que de sus experiencias se concluyó que las ligninas deben contener - una gran cantidad de grupos bencil-alcohólicos ($-C_6H_5 - C(OH) - C-C-$), y que estos grupos libres o esterificados son los responsables de muchas de las reacciones de la lignina.

La primera formulación aceptable fue desarrollada por F. F. Filtz Brauns y Harol Hibbert en el año de 1933, apoyados - en los estudios realizados por Freudenberg en la metilación completa de la lignina, donde se determinó que contenía 32.2 % de grupos metoxilo. Siendo que Brauns determinó que contenía 32.4 % de metoxilo que corresponde a una es--

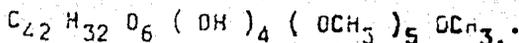
estructura, que tiene un peso molecular de 672 unidades moleculares y se esquematiza de la siguiente manera(17).



En esta unidad estructural se concluye que la molécula más simple de la lignina deberá contener un total de diez-grupos hidroxil, cinco de los cuales son metilados. Experimentalmente se puede obtener la fórmula empírica de la lignina, mediante un análisis de combustión de la metilación total. De dicho análisis se observa que para la lignina glicol, le corresponde una fórmula empírica, la cual es:



Y para la lignina metanol es:



Es evidente que en la lignina metanol, durante la extracción de la madera el hidrógeno de un grupo hidroxil es remplazado por un grupo metilo, mientras que para la --

la lignina glicol lo rempaza un grupo glicolico.

De los cinco grupos hidroxil presentes en la lignina --nativa, uno se caracteriza por sus propiedades ácidas, cuyo producto de la metilación con diazometano es insoluble en una solución de hidróxido de sodio acuosa. De esta manera, la lignina nativa es realmente deducible a partir de estos dos tipos de lignina, ya que nos ofrecen suficiente información, como para poder determinar el número de átomos de carbono e hidrógeno presentes en el radical, C_2H_4O y CH_2 de las fórmulas respectivas, en ambos casos la fórmula estructural es:

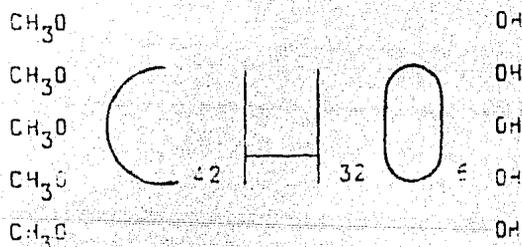
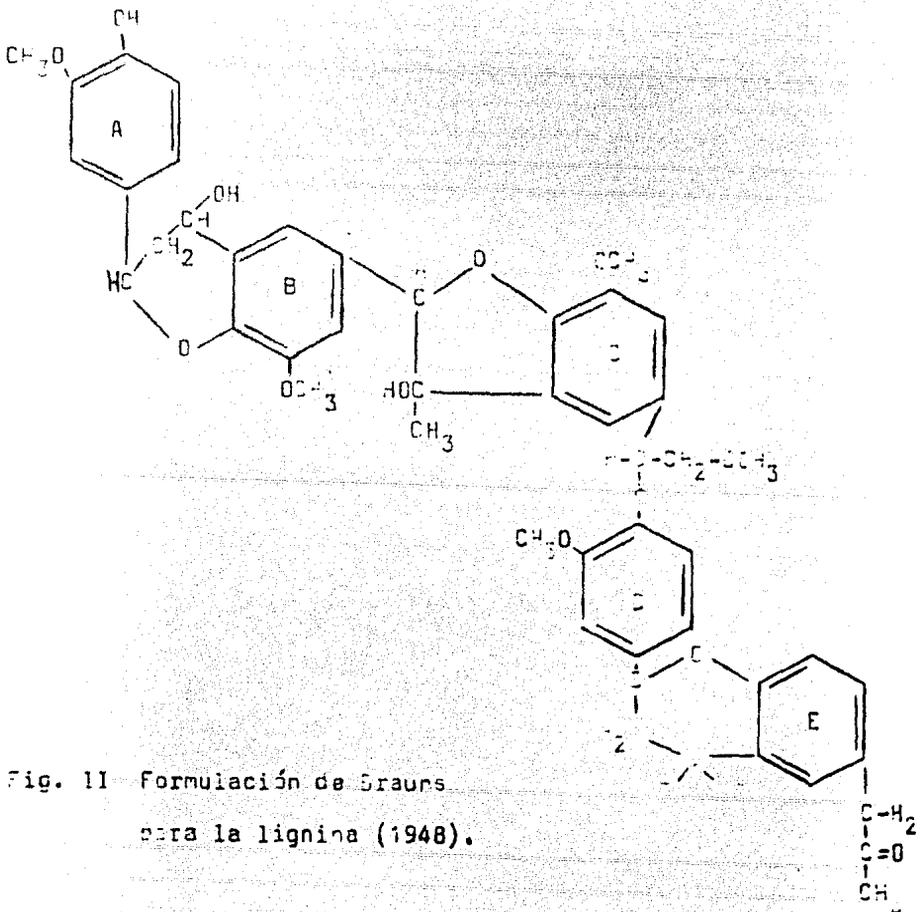


Fig. 1 Fórmula de Prauns y
Hickert para la lignina.

En esta estructura el contenido de metoxilo, de la --lignina nativa es de 17.5 %, al cuál se aproxima al contenido de lignina.

En otras palabras se puede concluir que la estructura de la lignina se forma principalmente por un esqueleto común que es de la forma, $C_{42} H_{32} O_6$, cuyo peso molecular es de 632 unidades moleculares.

En el año de 1948 Brauns propuso la siguiente formulación para la lignina, cuyo peso molecular de la unidad monomérica es de 840.



La fórmula, ilustra un enlace éter simple entre las unidades C y D, un anillo de fureno entre las unidades B y C. Entre las unidades A y B, D y E se observa un anillo tipo pirano. La fórmula presenta además cuatro grupos metóxilo, un grupo hidroxil fenólico, tres grupos hidróxilo de varios tipos y un grupo carbonilo (18).

Esta formulación es aceptada, aunque, con ligeras modificaciones para encajar los resultados experimentales obtenidos, con respecto a los grupos funcionales con configuraciones de cadena lateral, así como también algunas reacciones químicas importantes tales como la sulfonación y alcoholisis.

Otra formulación de Brauns fue establecida en 1960, dicha fórmula, confirmó muchas de las propiedades de la lignina - hasta entonces ya conocidas. En esta formulación, el elemento estructural A contiene un grupo coniferil aldehído, que es el responsable de las reacciones coloridas de la lignina, una porción de A puede ser sustituida por un grupo A' de coniferil alcohol (19).

Las unidades A y B forman un enlace aril-glicerol-beta-aril éter y las unidades B y C, forman un anillo de cumarona o de las estructuras abiertas como B' y C'. Este anillo de cumarona o de las estructuras abiertas relacionadas forman un enlace carbono-carbono entre el átomo de carbono beta de -

la cadena lateral de C y el átomo de carbono cinco del anillo de B, las unidades C y D son combinadas através de un enlace bifenil. En los átomos del carbono cinco de los anillos bencénicos de D y E forman una estructura del tipo piroresinol, el elemento E y F están unidos por un enlace aril-glicerol-beta-éster oxidado, llevando un grupo carbonilo sobre F. Las unidades F y G están unidos por un enlace gúaicil-glicerol-beta-éster normal. Las unidades G y H están unidos por un enlace aril propanodiol-beta-aril-éster, y J son unidas por enlaces del tipo alfa-beta. Finalmente las unidades I y J son unidas por un enlace del tipo garraril-éster de un agrupamiento aril-propanoil-carbonilo. Dicha formulación se presenta en la figura III.

En el año de 1965 Freudenberg formuló un modelo constitucional para la lignina de abeto, el cual se muestra en la figura IV.

Esta formulación fué desarrollada de los intermediarios de la biosíntesis de la lignina y de datos analíticos de la investigación, determinando de esta manera que la lignina está constituida de 19 unidades estructurales, que están inter-enlazadas de un modo correspondiente al desarrollo bioquímico de la molécula de la lignina.

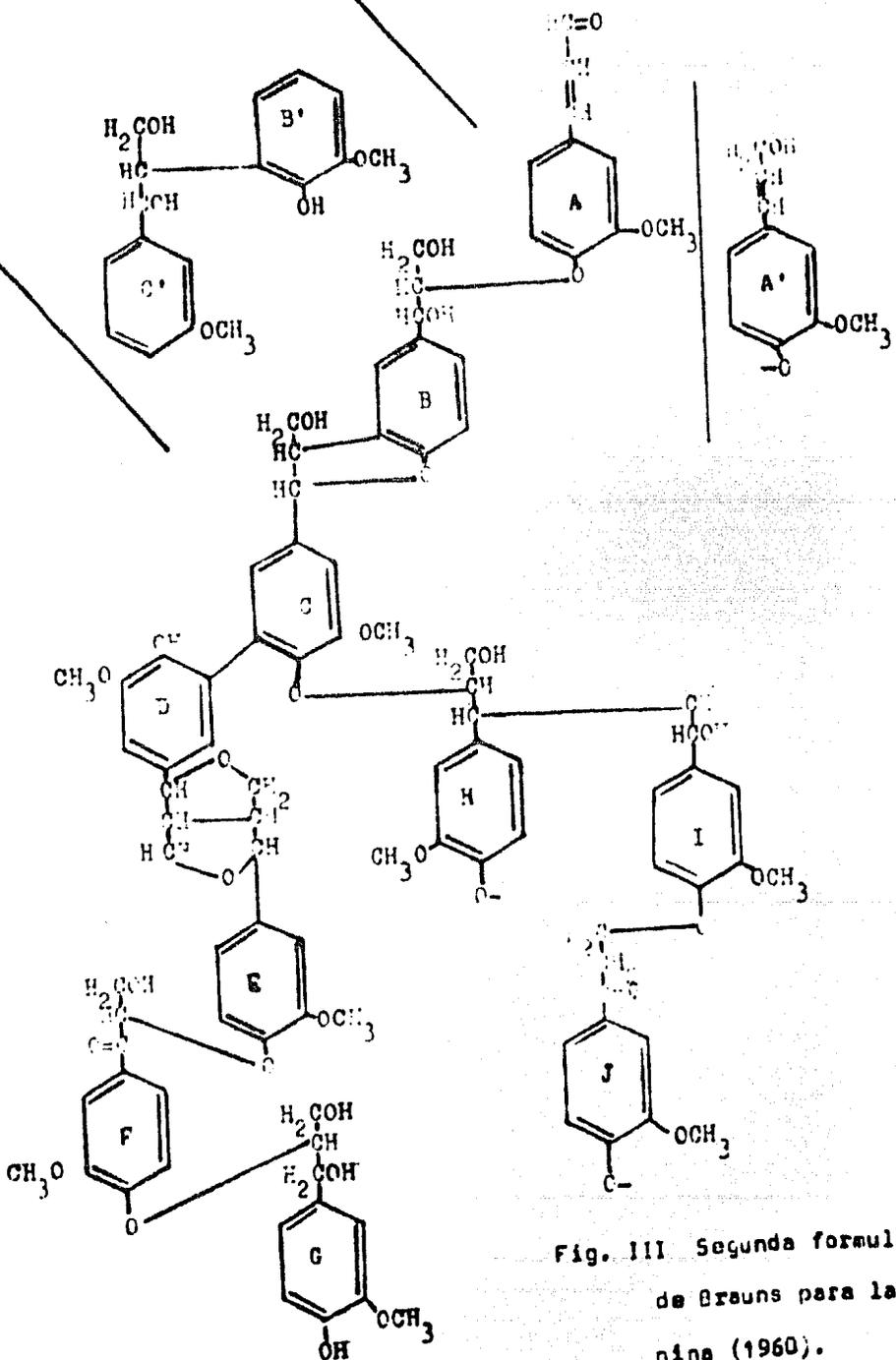
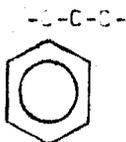
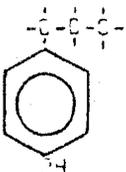


Fig. III Segunda formulaci3n de Brauns para la lignina (1960).

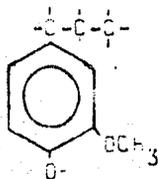
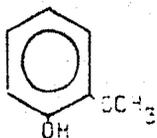
La molécula del polímero de la lignina está formada de varias unidades estructurales, de configuración similar y se puede considerar que tiene un esqueleto común del tipo



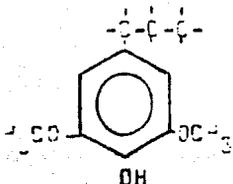
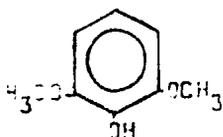
El polímero de lignina en maderas de coníferas tiene un esqueleto del tipo para-hidroxifenil propano.



Consistiendo las unidades estructurales predominantes de un núcleo de guayacil, en un esqueleto de guayacil-propano.



Hay una pequeña cantidad de unidades estructurales, que consisten de un núcleo de siringilo, en un esqueleto de siringilopropano.



II.2.4-4 Reacciones químicas de la lignina.

Se han desarrollado una variedad de reacciones químicas con el objeto de poder elaborar métodos para su aislamiento, pudiéndose admitir diferentes tipos de reacciones, algunas de ellas involucran sus grupos funcionales, pero no implican aumentos o disminuciones significativas en el tamaño molecular así como también, pueden alterar básicamente los grupos funcionales (23).

II.2.4-5 Reacciones de los grupos funcionales.

Las reacciones de los grupos funcionales se basan principalmente en las reacciones de los grupos hidroxilo de la lignina, la esterificación de las funciones hidroxilo avanza rápidamente con un cloruro de ácido ($R-C-Cl$) o un anhídrido ($R-CO-O-COR$), teniendo como resultado la introducción de un grupo ácido.

Los grupos ácido en la lignina esterificada pueden fijarse a grupos hidroxilo fenólicos o hidroxilo alifáticos y se separan por hidrólisis o saponificación.

Los grupos éster en las ligninas pueden degradarse con ácidos. Los grupos metoxilos pueden romperse originando yodo de metilo, el cual se determina cuantitativamente por el método de Zeigler para obtener la estimación de contenido de metoxilo en la lignina.



La ruptura del éter también puede llevarse a cabo con ácido sulfúrico y el metanol liberado puede ser cuantificado.



Otra ruptura del éter se puede llevar a cabo con un álcali y un sulfuro de sodio.



II.2.4-6 Oxidación.

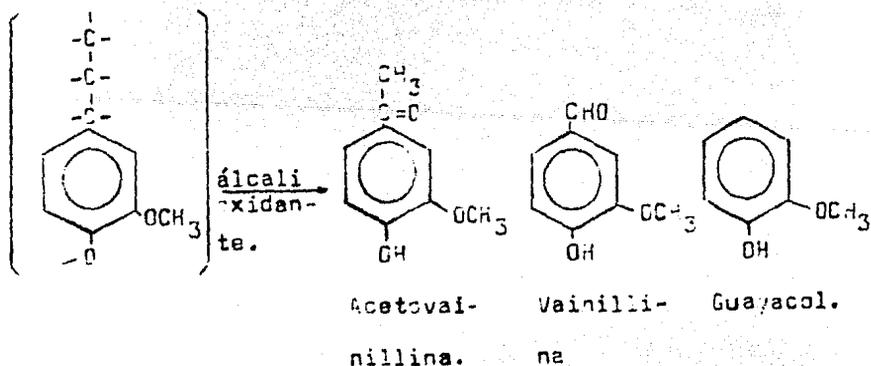
Dependiendo de los agentes oxidantes utilizados y de las condiciones de la reacción, las ligninas pueden tener varios tipos de reacciones de oxidación, presentando cambios en los grupos funcionales, así como también en el peso molecular.

Las ligninas aisladas, son tratadas con álcali y otros para rendir una mezcla de compuestos fenólicos monoméricos y bajo peso molecular. Los sulfonatos de lignina son calentados con solución acuosa alcalina a elevada presión y

temperatura, con óxidos tales como, óxido cúprico, mercuri-
rico o de plata. Un tratamiento similar al anterior fue rea-
lizado por Freudenberg, utilizando nitrobenzeno como agente-
oxidante, obteniendo rendimientos aceptables de fenoles.

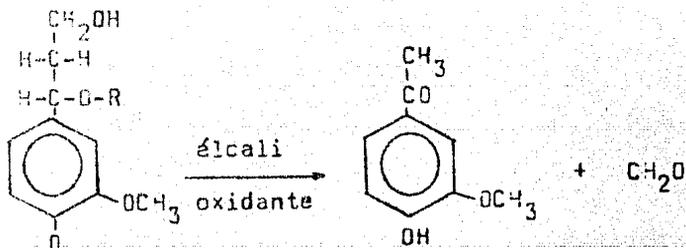
La cantidad y naturaleza de los fenoles obtenidos depen-
den de los reactivos y condiciones específicas que se utili-
cen. Las ligninas de gimnospermas se degrada a vainillina, -
como producto principal. Mientras que las ligninas de an-
giospermas originan vainillina y siringilaldehído, como pro-
ductos principales.

La reacción por oxidación de la lignina, implica la rup-
tura del polímero de lignina, por consiguiente la pérdida -
de uno, dos y tres átomos de carbono de unidades de guayacil
propano.



Puesto que la vainillina es el producto principal de la degradación álcaldna, se piensa que el enlace C₄-C₅, es susceptible de romperse, aunque no tan fácilmente como el enlace C₃-C₄. Los rendimientos bajos de guayacol nos indican una mayor estabilidad del enlace C₄ al núcleo de guayacilo.

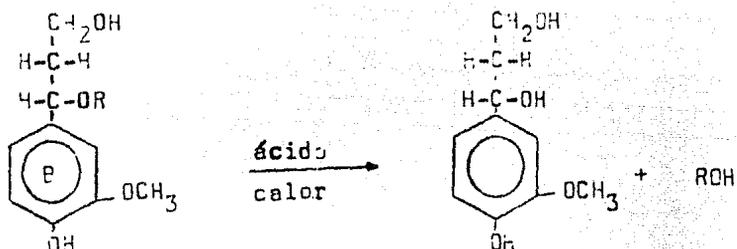
Cantidades apreciables de acetovainillona, aislada por degradación oxidativa, se pueden originar por medio de una reacción aldólica inversa de unidades estructurales tales como A.



La oxidación de la lignina proporciona un medio para poder utilizar los suproduetos de la lignina, originando sulfonatos, que son una de las fuentes principales de vainillina

II.2.4-7 Hidrólisis

La lignina es resistente a la hidrólisis. Admitiéndose que las uniones C_{α}/C_{β} y las uniones éter del tipo mostrado en la estructura B, son resistentes a la hidrólisis. Puede suceder que las uniones éter p-hidroxibencílicas, que exhiben las unidades estructurales I(B), pueden ser algo susceptibles a la hidrólisis.

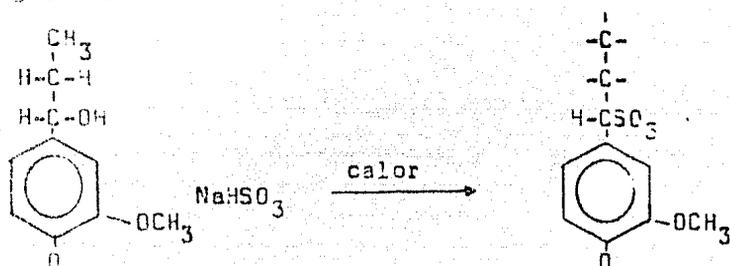


La lignina, aun en condiciones moderadas de hidrólisis ácida, se obtienen productos monomérico.

Cuando la lignina es tratada con ácidos minerales a elevadas temperaturas, se presentan grandes cambios en su estructura, produciendo de esta manera, ácido fórmico, metanol, ácido acético, acetona, vainillina y otros productos, una parte de la lignina puede llegar a condensarse (21).

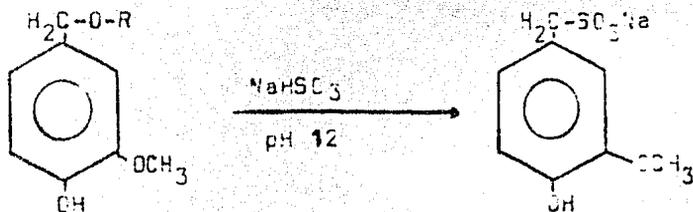
II.2.4-8 Sulfonación.

En la fabricación de pulpa celulósica al sulfito, las astillas de madera, o bagazo de caña son tratadas a temperatura elevada, bajo presión con una solución acuosa de bisulfito de sodio y ácido sulfuroso. Presentando la lignina la siguiente reacción.

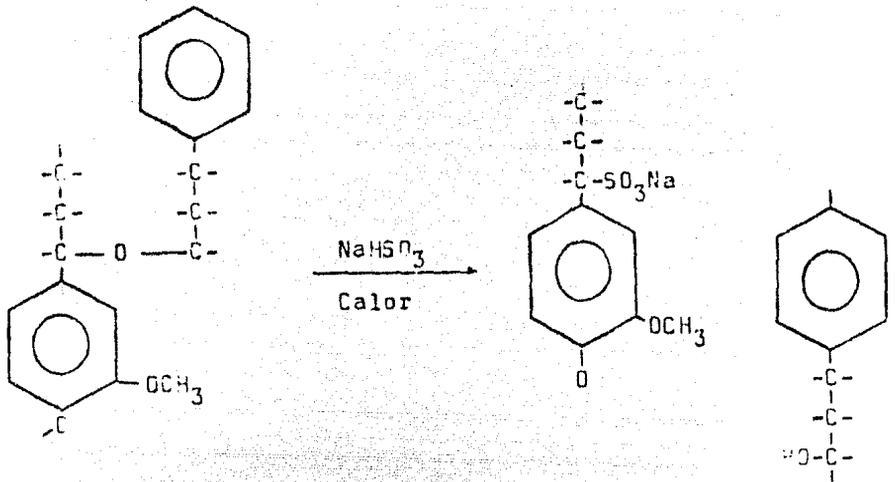


Donde el orden usual de reactividad es, $\alpha\text{-OH} > \beta\text{-O} > \gamma\text{-OH}$

La reacción presenta principalmente la ruptura de ligaduras éter aril-alquílicas, éter alquil-alquílicas, como se muestran a continuación.



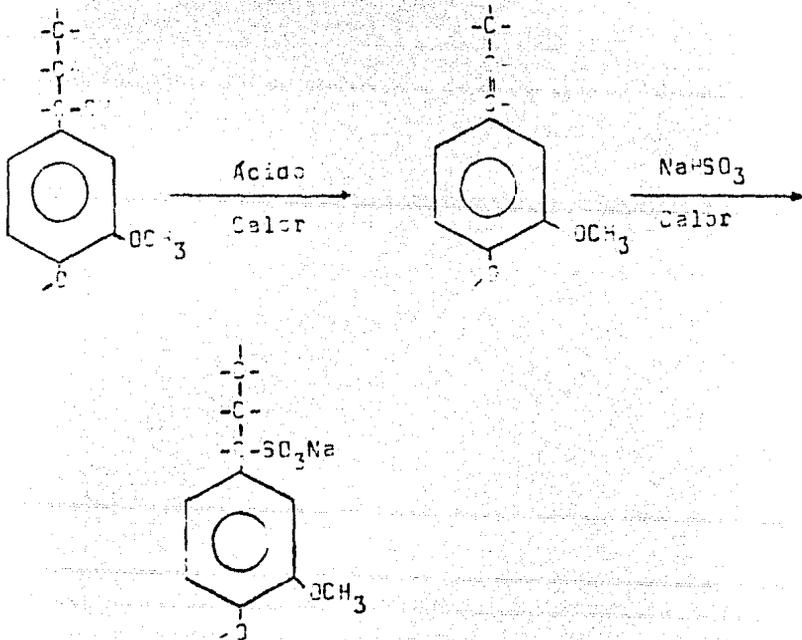
Alcohol vainillínico.



El orden usual de reacción es:

α -éter \rangle β -éter \rangle δ -éter.

Reacción de adición a una doble ligadura.



II.2.4-9 Propiedades de la lignina.

La mayoría de las ligninas son polvos amorfos, de color café, cuyas propiedades físicas algunas veces varían ampliamente dependiendo del método usado para extraerla, las ligninas aisladas por soluciones alcalinas son solubles en soluciones acuosas alcalinas, pero no en soluciones ácidas ni en solventes orgánicos secos. Las ligninas etanólicas pueden ser solubles en alcoholes, pero no en agua o solventes orgánicos no polares (4).

II.2.4-10 Localización de la fibra.

La lignina se encuentra principalmente en la zona de la lamela media, funcionando principalmente como relleno a la sustancia cementante, impartiendo de esta manera rigidez al tejido leñoso.

En el bagazo de caña, se encuentra en un 19.72 %, mientras que en una madera dura (pino) contiene 28.5 % de lignina (22).

II.2.5 Extractivos.

Los extractivos, o componentes extraños, son los componentes que existen en la madera y fibras agrícolas, cuya importancia no puede medirse por las cantidades en que se

presentan. Estas sustancias generalmente son solubles en uno o más solventes tales como: éter, alcoholes, acetona, hidrocarburos aromáticos y mezclas alifáticas, así como también diversos halogenuros orgánicos sencillos. No se deben usar compuestos orgánicos o ácidos, por que generalmente atacan a los componentes de la pared celular.

Normalmente se encuentra cerca de 1.5 a 2.0 % en las maderas y de 2.0 a 3.0 % en el bagazo de caña.

II.2.1-1 Composición y estructura química.

Diversos tipos de compuestos orgánicos se encuentran en los extractivos, tales como: fenoles, ácidos tánicos, ácidos fáticos, esteroides, alcoholes fáticos, sustancias coloreadas y otros componentes.

1.- Monoterpenos.

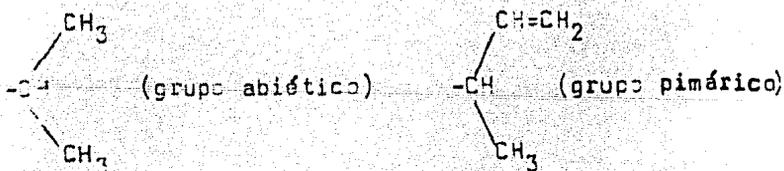
Están constituidos por dos isopentanos, sobre isoprenos. Los diterpenos están constituidos por cuatro triptenos - de seis unidades de isopreno. Los terpenos sólo se encuentran en maderas suaves y no en maderas duras. Ya que solo en maderas suaves se tiene un sistema de canales de resinas en su estructura, donde se encuentran los terpenos. -- Los monoterpenos tienen baja viscosidad y bajo punto de ebullición.

2. Fenoles.

Se encuentran principalmente en la corteza de los árboles de maderas suaves y en el duramen en el pino. El ácido tánico en la corteza de los árboles fenoles derivados del ácido gálico. Los fenoles en el duramen de las maderas de pino, se encuentran los siguientes: pinosilvia y éter mono metílico de la pinosilvia.

3. Ácido aceitoso tálico.

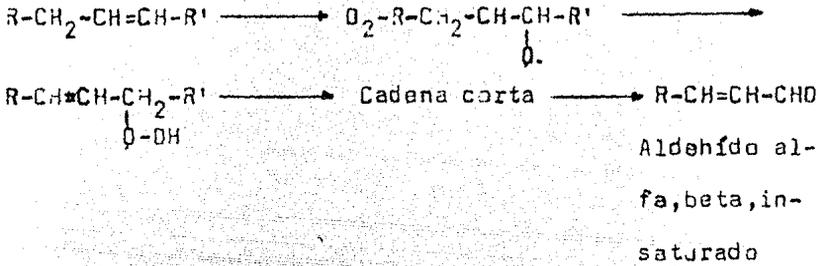
Son diterpenos, el cuál se dividen en dos grupos, ácidos abiéticos y ácidos pimáricos, cuya diferencia se puede observar en el grupo lateral, como se muestra a continuación.



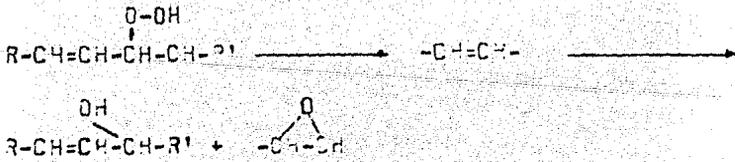
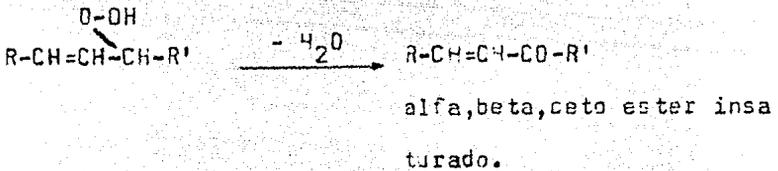
4. Ácidos fáticos.

Son generalmente compuestos insaturados. tales como ácidos líquidos del carbono 18 del ácido oléico con una doble

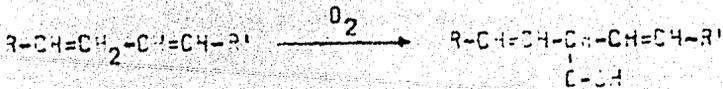
ligadura, ácido linoleico con dos dobles ligaduras. Estos compuestos se encuentran como esteres en la estructura de la madera.



R-C



alfa,beta-hidroxi ester epoxi insaturado

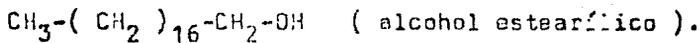


5.- Esteroles.

se encuentran en pequeñas cantidades esterificadas usualmente en un ácido.

6.- Alcoholes fáticos.

También se encuentran esterificados en la fibra, usualmente con un ácido orgánico, ejemplo:



II.2.5-2 Propiedades de los extractivos.

Aunque los extractivos o materiales extraños se encuentran en cantidades muy pequeñas, pueden afectar significativamente las propiedades de la fibra. De esta manera la resistencia de las fibras a los ataques de los microorganismos o insectos, su color, olor, sabor y flamabilidad - poco usual, dependen principalmente a los extractivos. Ejemplo, la toxicidad de la madera durante su manejo, causando dermatitis, se debe a la presencia de los extractos en su tejido. Por lo que los extractos presentan y originan propiedades indeseables en la pulpa celulósica, así como también en la producción de la lignina.

II.2.5-3 Localización de la fibra.

Los extractos no se distribuyen uniformemente, ni en -

todo el tronco del árbol, ni aún en las astillas individuales. Los radios leñosos de una conífera poseen una -- cantidad de extractos mucho mayor que en las maderas de abeto. Una madera de coníferas, considera integralmente que puede tener solamente una pequeña cantidad de extractos resinosos.

El contenidos de extractivos en el bagazo de caña de azúcar de solo el 1.91 %, siendo el 1.17 % soluble en una mezcla alcohol-benceno y únicamente el 0.74 % de los extractos totales son solubles en alcohol etílico.

El contenido de extractos en las maderas duras, tales como el pinabeto, es del 2.0 %. Mientras que las maderas suaves tienen el mayor contenido de extractos, aproximadamente del 2.8 % de la fibra.(4).

II.3 Licores sulfíticos de desecho.

De los licores sulfíticos de desecho de las plantas - productoras de pulpa celulósica, se obtiene la lignina, que es una de las fuentes principales en la obtención de vainillina. A dichos efluentes se les conoce con el nombre de licores negros.

El proceso de manufactura de pulpa celulósica, del cual se obtiene el licor negro es, el proceso Kraf, que consiste principalmente en el tratamiento de las astillas previamente descortezada con una solución de cocimiento, que contiene como agente activo una solución acuosa de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio, el cuál es llamado comúnmente licor blanco. Las astillas son alimentadas al digester o unidad de cocimiento, el cual es llenado con una parte del licor blanco y otra de licor negro o licor residual para completar el volumen, así se inicia el proceso de penetración del licor sobre la madera. El tiempo de penetración del licor varía de 90 a 120 minutos al igual que el tiempo de digestión. Las condiciones de operación son 7 Kg/cm² y 150 a 180 °C. de presión y temperatura respectivamente. Durante la etapa de cocimiento, únicamente cantidades residuales de lignina-

y hemicelulosa permanecen en la pulpa celulósica, el resto permanece disuelto en el licor negro, ya que la protoligna en la madera está sujeta a la acción del licor de cocimiento, modificándose a un compuesto de sodio, el cual es soluble en soluciones alcalinas fuertes (23).

Actualmente las industrias productoras de pulpa celulósica que utilizan el proceso kraf, tratan los licores residuales con el fin de recuperar el licor de cocimiento, sometiéndolos a un proceso de combustión y caustificación de las cenizas del licor residual.

Para efectuar la combustión se requiere concentrar la solución diluida del licor residual, en un sistema de evaporadores múltiples, adicionándole sulfato de sodio, para que durante el proceso de combustión se convierta en sulfuro por reacción.

En la caldera todos los compuestos orgánicos son quemados y los inorgánicos fundidos, tales como el carbonato y sulfuro de sodio, las sales fundidas pasan directamente a un tanque donde son disueltas en agua o licor débil de caustificación, dando origen al licor verde.

Los polvos de sulfato y carbonato de sodio que son arrastrados por los gases de combustión, se recuperan elec

trostáticamente y se incorporan al sistema de licor negro. Por otra parte los compuestos orgánicos aunque están presentes en pequeñas cantidades comparados con los inorgánicos, y de gran importancia, son quemados totalmente por lo que no se le da ningún aprovechamiento industrial.

La última etapa de recuperación de reactivos, es la caustificación del licor verde para dar origen al licor de cocimiento o licor blanco. Esto se logra haciendo reaccionar el licor verde (principalmente carbonato de sodio) con cal viva, para obtener hidróxido de sodio. El producto obtenido contiene carbonato de calcio en suspensión el cual se elimina por sedimentación en clarificadores, obteniéndose el licor blanco por cerramen. El licor blanco es lavado a contra corriente recuperándose hidróxido de sodio y sulfuro de sodio. El último líquido de lavado es el licor débil de caustificación y es utilizado para la disolución de las sales fundidas en la caldera.

El proceso anteriormente descrito tiene como característica principal la acción química del licor blanco sobre la lignina, transformandola en un derivado que es soluble en el licor de cocimiento. En estas condiciones no

tiene valor como subproducto, sino como combustible para generar calor, durante el proceso de recuperación de reactivos.

La lignina puede ser recuperada de los licores para ser aprovechada como materia prima en la elaboración de vainillina.

II.3.1 Composición de los licres sulfíticos de desecho.

El licor sulfítico de desecho contiene principalmente, hexenas, pentosas, ácidos orgánicos, lignina y otros compuestos orgánicos complejos. Cerca del 55 % de la madera es disuelta, dando origen a un licor lignosulfítico base-calcio, con un contenido de sólidos del 8 a 15 % aproximadamente, de la siguiente composición(10).

Lignina (como sulfato)	50 a 65 %
Azúcar	15 a 22 %
Acido sulfónico	5 a 8 %
Calcio (como CaO)	7 a 13 %
Sulfuro (como SO_2)	8 a 12 %

El lignosulfonato en el licor sulfítico de desecno, es un polímero de peso molecular entre 2000 a 15000. Dos a cuatro unidades de monómero están presentes por átomo de sulfuro. Este lignosulfonato puede ser aislado como lignosulfonato de calcio, por tratamiento con solución acuosa de hidróxido de calcio. Los lignosulfonatos pueden ser desulfonados por calentamiento de álcalis, Cuando continúa esta acción causa rupturas en la unidad monomérica de la lignina, permitiendo que se separe el anillo benzenico siendo esta la base de la formación de vainillina (24).

II.3.2 Propiedades de los lignosulfonatos.

La protolignina es insoluble en agua y soluciones ácidas, cuando son calentadas con solución de bisulfito, sufre pocos cambios, dando origen unicamente a un ácido lignosulfónico soluble, al igual que sus sales de calcio. El peso molecular de la lignina (como lignosulfonato) es de 11000 unidades aproximadamente. Cuyo peso molecular de cada unidad estructural es de 124 unidades aproximadamente, obteniéndose de esta manera, que el grado de polimerización de la lignina de los licores sulfíticos es de 60 aproximadamente(10).

Las propiedades de la lignina alcalina son la base de los procesos prácticos del aislamiento de la lignina.

CAPITULO III

BASES DE LA

EXPERIMENTACION

III.1 Products.

1.1 Especificaciones.

- a.-) USP (United States Pharmacopeia)
- b.-) FCC (Food Chemicals Codex)

1.2 Utilidad potencial.

Como agente saborizante en la industria de alimentos, en la manufactura de desodorantes, como materia prima en síntesis orgánicas y otros.

1.3 Estado de agregación.

Cristales en forma de agujas prismáticas

1.4 Propiedades Físicas.

- a.- Densidad específica 1.056
- b.- Punto de ebullición 246 °C
- c.- Punto de fusión 80 a 81 °C
- d.- Calor de combustión 914.7 Cal/mol
- e.- Fórmula molecular $C_3H_8O_3$
- f.- Peso molecular 142 g/mol

1.5 Costo unitario. \$ 1600 M.N.

1.6 Disponibilidad . baja, ya que es un producto de importación.

III.2 Materias primas.

III.2.1 Bagazo de caña de azúcar.

2.1.1 Tamaño de partícula . Dos centímetros aproximadamente.

2.1.2 Disponibilidad . un 60 % de la producción nacional.

2.1.3 Costo . Muy bajo, por ser un residuo agrícola.

2.1.4 Impurezas . Medula, Taninos y Catecoles.

2.1.5 Estado de agregación. Partículas fibrosas.

III.2.2 Hidróxido de sodio.

2.2.1 Estado de agregación. Sólido.

2.2.2 Disponibilidad . Alta.

2.2.3 Costo unitario . \$ 12.00 M.N

2.2.4 Grado . Técnico.

2.2.5 Punto de fusión . 98 °C

2.2.6 Fórmula molecular . NaOH

2.2.7 Peso molecular . 40 g/gmol

2.2.8 Impurezas .

Cloruros	0.005 %
Carbonato de sodio	1.000 %
Compuestos Nitrosos	0.003 %
Metales pesados	0.002 %
Hierro	0.001 %
Níquel	0.001 %
Potasio	0.020 %

III.2.3 Ácido Sulfúrico.

- 2.3.1 Estado de agregación. Líquido.
- 2.3.2 Disponibilidad . Alta.
- 2.3.3 Costo unitario . \$24.15 M.N.
- 2.3.4 Grado . Técnico.
- 2.3.5 Densidad específica . 1.8411
- 2.3.6 Fórmula molecular . H_2SO_4 .
- 2.3.7 Peso molecular . 98 g/gmol.
- 2.3.8 Impurezas.

III.2.4 Bisulfito de sodio.

- 2.4.1 Estado de agregación . Sólido.
- 2.4.2 Disponibilidad . Alta.
- 2.4.3 Costo unitario . \$ 220.80 M.N.
- 2.4.4 Grado . Técnico.
- 2.4.5 Fórmula molecular . NaHSO_3
- 2.4.6 Peso molecular . 104 g/gmol.
- 2.4.7 Impurezas .

Cloruros	0.0200 %
Arsénico	0.0010 %
Metales pesados	0.0010 %
Fierro	0.0020

III.2.5 Acido Clorhídrico.

- 2.5.1 Estado de agregación . Líquido.
- 2.5.2 Disponibilidad . Alta
- 2.5.3 Costo unitario . \$ 28.25 M.N.
- 2.5.4 Grado . Análítico.
- 2.5.5 Densidad específica . 1.185
- 2.5.6 Color (APHA) . 8.000
- 2.5.7 Fórmula molecular . HCl .

2.5.8 Peso Molecular . 35.5 g/gmol.

2.5.9 Impurezas .

Residuo de ignición	0.0000009 %
Arsénico	0.0000005 %
Cobre	0.0000500 %
Niquel	0.0000500 %
Fierro	0.0000100 %

III.2.6 Cloroformo.

2.6.1 Estado de agregación . Líquido.

2.6.2 Disponibilidad . Alta

2.6.3 Costo unitario . Bajo (ya que solo un 5-
a un 10 % se pierde en
la etapa de recupera-
ción de este solvente)

2.6.4 Grado . Técnico.

2.6.5 Densidad específica . 1.4890

2.6.6 Fórmula molecular . CHCl_3

2.6.7 Peso molecular . 119.5 g/gmol.

III.2.7 Butanol.

- 2.7.1 Estado de agregación . Líquido
- 2.7.2 Disponibilidad . Alta.
- 2.7.3 Costo unitario . Bajo, ya que solo un 5 a 10 % se pierde en la etapa de extracción.
- 2.7.4 Grado . Técnico.
- 2.7.5 Color AFHA . 10
- 2.7.6 Densidad específica . 0.810
- 2.7.7 Fórmula molecular . $C_4H_{10}O$
- 2.7.8 Peso molecular . 66 g/gmol.
- 2.7.9 Impurezas .
Aldahidos y Cetonas 0.050 %

III.3 Residuos

3.1 Celulosa degradada.

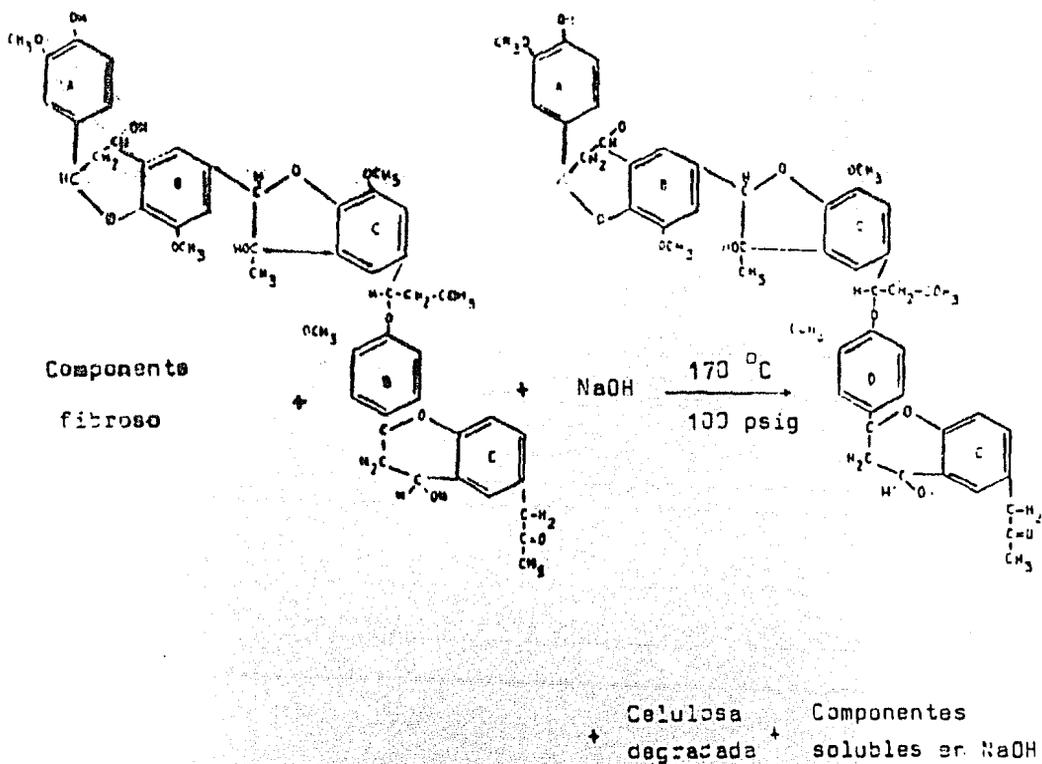
3.2 Producto sólido de la etapa de oxidación de la lignina.

III.- Disposición de los residuos.

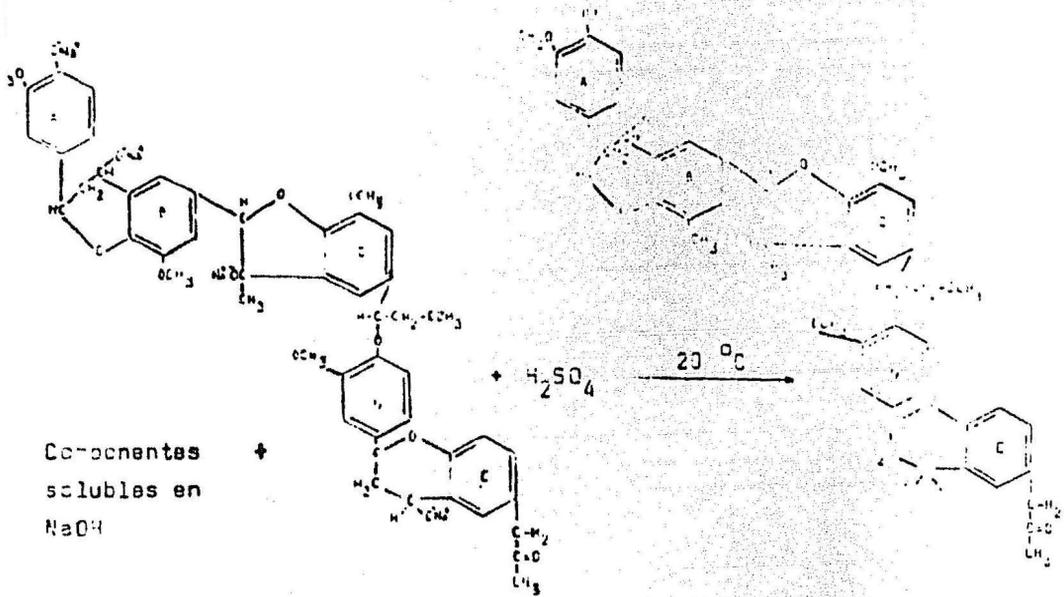
4. Producción de papel de mediana calidad.

III.5 Reacciones químicas presentes en el proceso.

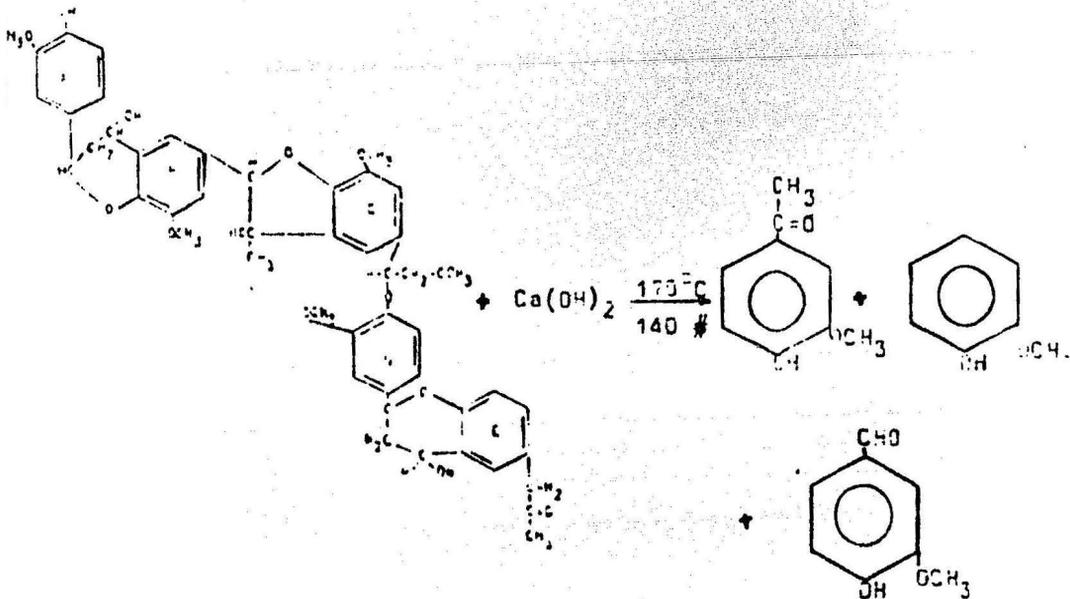
5.1 Reacción de deslignificación del bagazo.



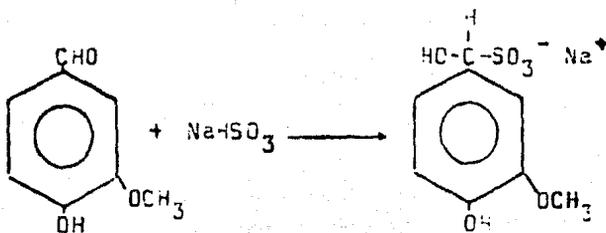
5.2 Reacción de recuperación de lignina del efuente de la deslignificación



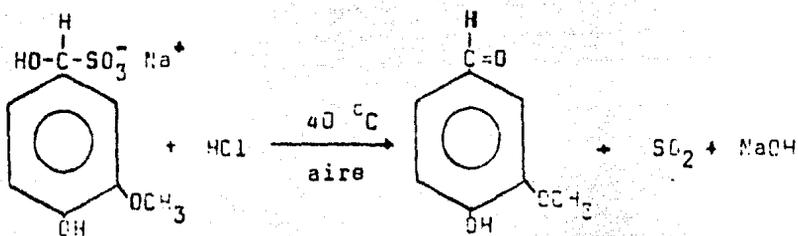
5.3 Reacción de oxidación de la lignina.



5.4 Reacción de aislamiento de la vainillina en el efluente de la oxidación.



5.5 Reacción de recuperación de vainillina.



III.6 Condiciones de operación del proceso de bagazo.

6.1 Etapa de digestión, o deslignificación.

- 6.1.1 Presión 100-110 psig.
- 6.1.2 Temperatura 170-175 °C.
- 6.1.3 Tiempo de reacción 60 min.
- 6.1.4 Agitación Constante
- 6.1.5 Humedad del bagazo 20 - 30 %

6.2 Etapa de oxidación de la lignina.

- 6.2.1 Presión 140-145 psig.
- 6.2.2 Temperatura 170-175 °C
- 6.2.3 Tiempo de reacción 40 min.
- 6.2.4 Agitación Constante.

6.3 Etapa de aislamiento de la vainillina del efluente de la oxidación de lignina

- 6.3.1 Presión Atmosférica
- 6.3.2 Temperatura 50 °C
- 6.3.3 Tiempo de reacción 30 min.
- 6.3.4 Agitación Constante

6.4 Etapa de recuperación de vainillina por extracción.

- 6.4.1 Presión Atmosférica
- 6.4.2 Temperatura Ambiente
- 6.4.3 Etapas de extracción Dos
- 6.4.4 Relación de soluto a solv. ... Escumular.
- 6.4.5 Tipo de extracción A contra corriente

6.5 Etapa de liberación de vainillina.

- 6.5.1 Presión Atmosférica
- 6.5.2 Temperatura 50 °C
- 6.5.3 Tiempo de reacción 60 min.
- 6.5.4 Agitación Constante
- 6.5.5 Burbujeo de aire Continuo
- 6.5.6 Secado del producto A vacío

III.7 Topología del proceso de bagazo de caña.

El proceso consta principalmente de tres etapas.

1.- Cocimiento de las partículas de bagazo.

El bagazo es cocido con solución acuosa de hidróxido de sodio, a 170°C y 100 lb/in^2 de temperatura y presión -- respectivamente, con el fin de aislar la mayor cantidad -- de lignina contenida en la fibra del bagazo, es aislada -- del efluente de reacción por acidificación con ácido sul -- fúrico.

2.- Oxidación de la lignina.

La lignina obtenida es oxidada a 170°C y 240 lb/in^2 -- de temperatura y presión respectivamente, con solución -- acuosa de hidróxido de calcio, la vainillina es aislada -- del seno de la solución por formación de un compuesto de -- adición de bisulfito de sodio.

3.- Recuperación de vainillina.

Las impurezas orgánicas son separadas de la solución -- acuosa por extracción con cloroformo, quedando en la solu -- ción acuosa todos los compuestos que en su estructura -- tengan grupos aldehídos; estos son liberados de la solu -- ción por adición de ácido clorhídrico, acompañada por -- burbujeo de aire, la vainillina es recuperada por extrac -- ción con cloroformo, la cual es cristalizada y secada. A -- continuación se muestra un esquema topológico del proceso

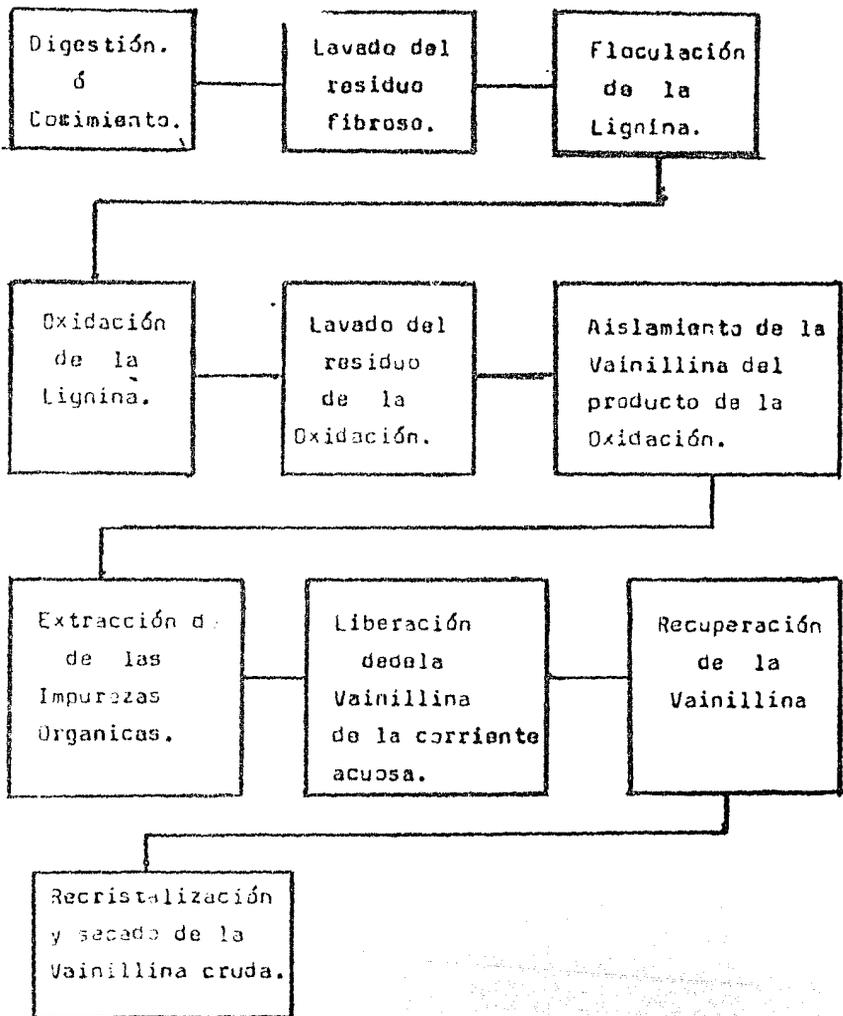


DIAGRAMA TOPOLOGICO.

TESIS PROFESIONAL 1934

IGNACIO DESEANO COBOS.

III.8 Condiciones de operación en el proceso de los licores sulfúricos de desecho.

8.1 Etapa de formación de un lignosulfonato de calcio.

- 8.1.1 Presión Atmosférica.
- 8.1.2 Temperatura Ambiente.
- 8.1.3 pH final del licor 12
- 8.1.4 Agitación Constante.

8.2 Etapa de oxidación del lignosulfonato de calcio.

- 8.2.1 Presión 450 lb/in².
- 8.2.2 Temperatura 225 °C.
- 8.2.3 Agitación Constante.
- 8.2.4 Tiempo de reacción 40 min.

8.3 Etapa de recuperación de vainillina de la mezcla de reacción.

- 8.3.1 Presión Atmosférica.
- 8.3.2 Temperatura Ambiente.
- 8.3.3 Etapas de extracción con butanol .. Dos
- 8.3.4 Etapas de extracción con NaOH Dos
- 8.3.5 Relación de soluto a solvente Equimolar.
- 8.3.6 Tipo de extracción a contracorriente

8.4 Etapa de liberación de la vainillina.

- 8.4.1 Presión Atmosférica.
- 8.4.2 Temperatura 50 °C.
- 8.4.3 Tiempo de reacción 30 min.
- 8.4.4 pH final Uno
- 8.4.5 Agitación Constante.
- 8.4.6 Burbujeo de aire Continuo.
- 8.4.7 Etapas de extracción con cloroformo. Dos
- 8.4.8 Relación de soluto a solvente Equimolar.
- 8.4.9 Tipo de extracción a contracorriente

III.9 Topología del proceso de los licores sulfíticos de desecho.

El proceso consiste principalmente de tres etapas.

- 1.- Aislamiento de la lignina de los licores sulfíticos, como lignosulfonato de calcio.

El licor es concentrado, y tratado con una solución acuosa de hidróxido de calcio, hasta alcanzar un pH de 10.5, se filtra a vacío, el filtrado se lleva hasta un pH de 12, obteniéndose de esta manera el lignosulfonato de calcio, que es separado por filtración a vacío.

- 2.- Etapa de oxidación del lignosulfonato de calcio.

El lignosulfonato de calcio es rediseñado en una solución acuosa de hidróxido de sodio, la mezcla de reacción es alimentada al reactor, las condiciones de operación son 225 °C y 440 lb/in² de temperatura y presión respectivamente, durante 40 minutos, la mezcla de reacción se enfría, y se extrae con butanol, para eliminar las impurezas acuosas, se recupera de la fase orgánica por extracción con solución de hidróxido de sodio, la solución alcalina es tratada con solución acuosa de bisulfito de sodio, para formar un compuesto de adición de bisulfito con la vainillina, eliminándose las impurezas féculicas por filtración a vacío.

3.- Recuperación de vainillina.

La solución es acidificada con ácido clorhídrico, hasta alcanzar un pH de uno, con el fin de asegurar la ruptura del compuesto de adición de bisulfito-vainillina, elimina o el dióxido de azufre generado, por burbujeo de aire y con agitación continua. La vainillina es recuperada por extracción con cloroformo, siendo concentrado y cristalizada.

CAPITULO IV

EXPERIMENTACION

IV.1 Producción de vainillina a partir de bagazo de caña de azúcar.

La vainillina es obtenida a partir, de la lignina que contiene el bagazo, por oxidación alcalina fuerte a una temperatura de operación de 170°C , durante aproximadamente una hora.

El proceso de producción puede dividirse en tres etapas importantes, que son:

Primera etapa: Obtención de la lignina alcalina o etapa de digestión.

Segunda etapa: Oxidación alcalina de la lignina.

Tercera etapa: Recuperación de la vainillina.

IV.2 Descripción de las etapas del proceso.

En esta sección se exponen las características principales de cada etapa del proceso, así como también, las variables que controlan cada etapa.

IV.2.1 Proceso de digestión.

La digestión, consiste, básicamente de la disolución de la lignina y otros constituyentes que mantienen uni-

das entre sí las fibras de la celulosa del bagazo de caña a temperatura de 170 °C y presión de 140 psig.

El bagazo, obtenido del ingenio azucarero de Docalco ubicada en el estado de Morelos, es fraccionado y seleccionado, con el fin de obtener un tamaño de partícula - promedio de dos centímetros de longitud aproximadamente con el objeto de que el ataque del hidróxido de sodio - sobre la fibra se facilite. Una vez logrado el tamaño - de partícula uniforme, el bagazo de caña es lavado y -- filtrado, hasta obtener una humedad entre el 25 y 30 % aproximadamente, permitiendo de esta manera que el licor de cocimiento penetre más fácilmente en la fibra.

Una vez lograda la humedad deseada, se alimenta el - bagazo de caña al reactor parr, como el que se muestra - en la figura VII. Alimentado todo el lote de bagazo, se - procede a alimentar al mismo, el licor de cocimiento (- solución acuosa de hidróxido de sodio al 5.5 % en peso) - guardando una relación de 6.25 ml. de licor de cocimien - to por cada gramo de bagazo sec. alimentado al reactor. - A continuación se procede a tapar el reactor, y la mez - ccla de reacción se somete a un calentamiento controlado.

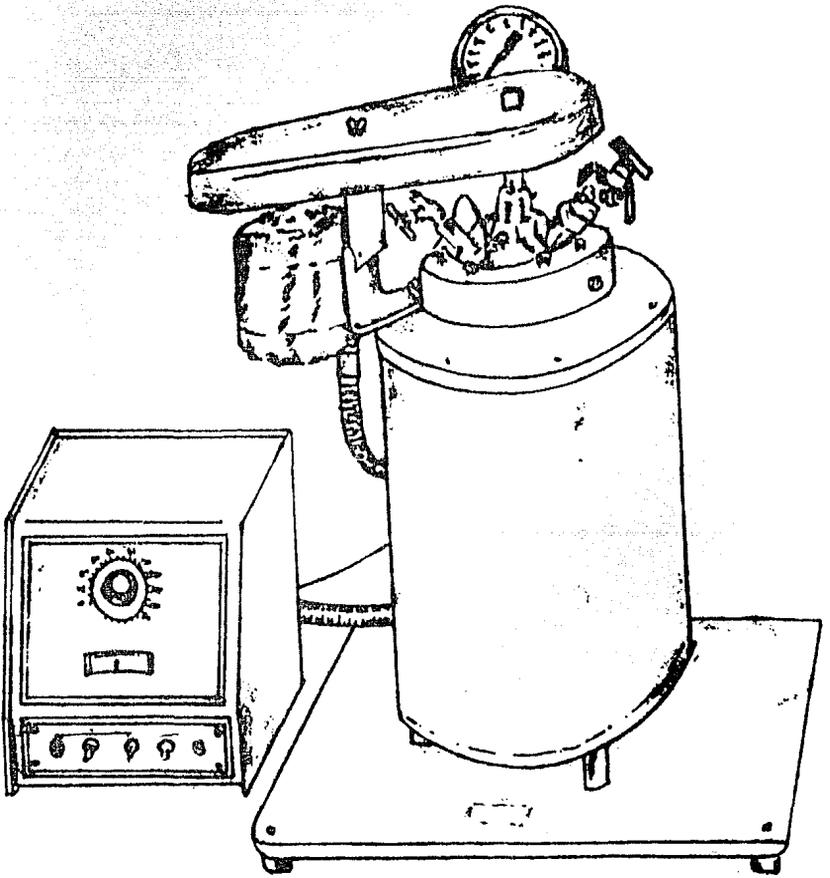


Fig.VII Reactor Parr.

En la primera fase de la digestión se eleva la temperatura de la mezcla de reacción, acompañada con una elevación de presión. Esta fase comprende la impregnación de la fibra, fase que continúa hasta alcanzar la disolución de la lignina a temperatura de 170 a 180 °C aproximadamente. La mezcla de reacción se mantiene con agitación continua durante una hora. Alcanzado el tiempo de cocimiento, la mezcla de reacción se enfría hasta una temperatura de 55 °C. El contenido del reactor Parr se filtra, separando de esta manera la fibra que no fue disuelta durante el cocimiento (el residuo del cocimiento contiene gran parte de celulosa aproximadamente un 43 a 48 % en peso).

El residuo de cocimiento es lavado, primero con agua fría para remover el licor impregnado en la fibra. El segundo y tercer lavado se realiza con hidróxido de sodio al 5.5 % en peso.

Los efluentes de los lavados son mezclados dando origen a un líquido de pH 12, dichos efluentes contienen la mayor parte de la lignina en solución, además de pequeñas cantidades de taninos, catecoles, grasas y otros componentes. Dichos licres son acidificados con ácido-

sulfúrico concentrado, provocando de esta manera la precipitación de la mayor cantidad de lignina que se encuentra en solución, a este tipo de lignina se le conoce generalmente con el nombre de " lignina alcalina ". La lignina es separada por filtración a vacío, obteniéndose de esta manera la lignina libre.

IV .2.1 Variables de cocimiento.

- 1.- Especie y calidad del bagazo de caña.
- 2.- Concentración del licor de cocimiento.
- 3.- Relación de reactivos a bagazo de caña.
- 4.- Agitación.
- 5.- Temperatura de cocimiento.
- 6.- Tiempo de reacción.

1.- La calidad del bagazo de caña, depende principalmente de la variedad de la caña de azúcar, condiciones climatológicas que imperan en el cañaveral, del tratamiento químico de los suelos. Dichos factores influyen en el tipo y dimensión de la fibra, cuya calidad puede influir en el proceso de digestión, principalmente por:

a.- El tamaño de partícula.

El licor de cocimiento penetra la fibra, por lo que es importante tener un tamaño de partícula uniforme, - entre 1.3 a 2.0 centímetros.

La literatura postula que las partículas grandes no son atacadas completamente por el licor de cocimiento, pero las partículas pequeñas son sobrecocidas, siendo por ello importante un tamaño de partícula uniforme.

b.- Densidad del bagazo.

La densidad del bagazo de caña de azúcar es un factor importante en la etapa de cocimiento, ya que las fibras más densas requieren de un mayor tiempo de residencia durante el cocimiento, con el objeto de que el licor de cocimiento penetre adecuadamente en la fibra.

2.- Concentración del licor de cocimiento.

La concentración del licor de cocimiento influye en la rapidez de deslignificación, así como también en la remoción de la celulosa.

A altas concentraciones de solución acuosa de hidroxí

do de sodio la rapidéz de ataque de la celulosa se incrementa en una mayor proporción que la rapidéz de ataque de la lignina, provocando de esta manera la disminución en los rendimientos de la deslignificación al mantener la cantidad de álcali constante. Dado que el proceso es por lotes, la concentración del licor cambia durante el transcurso del cocimiento. En el presente trabajo de investigación se utilizó una concentración inicial de la solución acuosa de hidróxido de sodio al 5.5% en peso.

3.- Relación de reactivos a bagazo.

La cantidad de licor de cocimiento, es una variable importante durante la etapa de cocimiento, ya que, poco licor de cocimiento causará una deslignificación defectuosa, mientras que un exceso de reactivos no solo logrará la deslignificación, sino que también provocará que exista una degradación de la pulpa celulósica. Por lo que es necesario guardar una relación de licor de cocimiento a bagazo de caña seco, adecuada.

La relación de licor a bagazo utilizada en el presente trabajo de investigación fue de 6.25 mililitros de licor de cocimiento por gramo de bagazo seco alimentado al reactor.

4.- Agitación.

Esta influye considerablemente en la eficiencia de la digestión. Una mala agitación provoca que la impregnación de la fibra sea defectuosa dando origen a una pulpa celulósica fibrosa en la parte superior del reactor y una pulpa degradada en la pulpa degradada en la parte inferior. Así mismo, una mala agitación implica un control de temperatura ineficiente. Durante el presente trabajo el sistema de agitación consistió principalmente de:

- a.- Un motor eléctrico standar de 115 voltios y 60 hertz y una potencia de 1.5 hp.
- b.- Un agitador de acero inoxidable con dos aspas a 90 grados y con un diámetro de aspas de 6 cm. El diámetro de la flecha es de 0.8 cm. - la separación de las aspas es de 3 cm.

5.- Temperatura de cocimiento.

El ciclo de cocimiento comprende tres periodos:

- a.- Elevación de la temperatura, acompañada de un incremento de presión, hasta alcanzar la temperatura de cocimiento (175 °C).

b.- Temperatura de cocimiento (temperatura de deslignificación), alcanzando una presión de 145 psig.

c.- Disminución de la temperatura de cocimiento, acompañada de una disminución de presión.

El álcali, disuelve el bagazo de caña a temperatura ambiente, pero la rapidéz de disolución se incrementa a temperaturas menores de 190 °C. A temperaturas mayores de 190 °C, la remoción de carbohidratos excede la remoción de la lignina, trayendo consigo mayor consumo de reactivos.

En nuestro caso la temperatura de operación utilizada fue de 170 °C.

6.- Tiempo de cocimiento.

El tiempo es una variable importante en la etapa de cocimiento. Puesto que para tiempos de residencia menores de una hora, se logra una deslignificación deficiente, mientras que tiempos de residencia mayores de dos horas, provoca la remoción de la celulosa.

En la presente investigación, la etapa a tomo un tiempo promedio de 45 minutos, la etapa b de 60 minutos y la etapa c de 40 minutos.

IM .3 Proceso de oxidación.

Esta etapa consiste principalmente, en la oxidación-alcalina sufre de la lignina obtenida en el proceso de digestión, con el fin de poder romper la unidad monomérica de lignina. Obteniendo de esta manera los diferentes componentes de la unidad estructural de la lignina-libres en la solución acuosa, tales como la acetovainillina, guayacol y vainillina.

Para lograr la oxidación, se procede de la siguiente manera:

La lignina obtenida del proceso de digestión, es filtrada, secada y disuelta en cinco volúmenes de solución acuosa de hidróxido de calcio al 10 % en peso. La mezcla de reacción es homogeneizada, disuelta la lignina en la mezcla de reacción se alimenta al reactor donde se efectúa la deslignificación. Una vez sellado el reactor, se inicia el calentamiento, con agitación continua. El calentamiento se controla de tal manera de mantener una temperatura de operación de 170 °C, y una presión de 140 psig, durante 50 minutos.

Una vez terminada la oxidación, se opera el sistema de enfriamiento hasta alcanzar una temperatura aproxima-

da a los 60 °C. A esta temperatura la mezcla de reacción se descarga del reactor, se filtra y se lava perfectamente el residuo con agua fría. Se puede observar que el lavado es total cuando las aguas de lavado son claras (no coloridas). El licor de la oxidación más el agua de lavado son mezclados, obteniéndose de esta manera un efluente de oxidación diluido conteniendo principalmente los componentes orgánicos de la lignina. Entre ellos se encuentra la vainillina.

IV.3.1 Variables del proceso de oxidación.

Las variables que tienen más influencia en la etapa de oxidación son:

- 1.- Concentración de álcali.
- 2.- Agitación.
- 3.- Temperatura de operación.
- 4.- Tiempo de operación.

1. La concentración de álcali (solución acuosa de hidróxido de calcio), es uno de los factores más importantes en la etapa de oxidación. A concentraciones muy altas, se provoca la sedimentación del hidróxido de --

calcio y lignina, provocando una oxidación deficiente.

Así, una concentración pequeña de álcali no alcanzara a oxidar toda la unidad estructural de la lignina.

En el presente trabajo de investigación se empleó, solución acuosa de hidróxido de calcio al 10 % en peso.

2.- La agitación, es importante, ya que su función principal es evitar la sedimentación de la mezcla de reacción.

Si la reacción se efectúa con agitación baja, provoca la sedimentación de los reactivos, por lo que se requerirá un mayor tiempo de residencia, para alcanzar una oxidación aceptable. La sedimentación puede controlarse burbugeando aire, lo que también ayuda a la oxidación. En este caso en particular la agitación se mantuvo constante en 1750 r. p. m.

3.- A temperaturas, entre los 170 °C a 225 °C, la oxidación se lleva a cabo aceptablemente en tiempos de residencia de aproximadamente una hora.

A temperaturas superiores a 225 °C, disminuye el tiempo de residencia, pero provoca la degradación de la lignina a guayacol. En nuestro caso el sistema se mantiene

es ablemente a una temperatura de operación ca 170 °C.

4.- El tiempo de residencia de la mezcla de reacción dentro del reactor, es proporcional a la temperatura de operación utilizada. Un tiempo de residencia superior a las dos horas, provoca la degradación de la unidad estructural de la lignina a guayacol. En este caso particular se utilizó un tiempo de residencia de 60 minutos.

IV .4 Proceso de recuperación.

En esta etapa del proceso, se pretende lograr el aislamiento de la vainillina, que se encuentra en el seno del producto de oxidación. Para ello se realizaron dos tipos de experiencias.

Experiencia A. Caracterizada principalmente por uso de bisulfito de sodio en polvo.

Experiencia B. Caracterizada por el uso de una solución acuosa de bisulfito de sodio, acompañada de calentamiento.

El objeto de esta reacción es, la formación de un derivado bisulfitico del aldehído de la vainillina, el cual posteriormente pueda aislarse de los demás compues

tos orgánicos que se encuentran en el seno del producto de oxidación, en cuya constitución estructural no contienen grupos aldehídos, ya que estos compuestos interferían en la pureza de la vainillina.

IV .4.1 Experiencia A.

El producto de la oxidación obtenido, se hace reaccionar con bisulfito de sodio anhidro en polvo, guardando una relación en peso de 5:1 con respecto a la lignina obtenida en la etapa de digestión. Dado que la adición de bisulfito de sodio a un aldehído es muy selectiva, las condiciones de reacción utilizadas fueron, temperatura y presión ambiente. El tiempo de reacción a estas condiciones de operación es de 60 minutos, con agitación constante.

Los compuestos orgánicos extraños son separados del seno de la solución por extracción equimolar con cloroformo. La fase orgánica que arrastra todos los compuestos extraños es destilada con el fin de poder recuperar el cloroformo que será utilizado en las subsiguientes etapas de extracción.

La fase acuosa, contiene en solución el bisulfito del aldehído. Para recuperar la vainillina de la solu-

ción, se procede a romper la sal de bisulfito, por acidificación de la solución con ácido clorhídrico hasta un pH de uno. Durante la acidificación se genera SO_2 , el cuál es eliminado, mediante agitación continua y burbujes de aire a través de la solución. Una vez eliminado todo el dióxido de azufre, se obtiene la vainillina libre en el seno de la solución, recuperándose por medio de extracciones equimolares de cloroformo.

Una vez que se ha obtenido la mayor cantidad de vainillina por extracción, el cloroformo es destilado, quedando como residuo la vainillina. El producto crudo es recristalizado con etanol al 96 % y secado. Obteniéndose de esta manera la vainillina recristalizada.

IV .4.2 Experiencia 8.

Se observó que la adición de bisulfito de sodio en polvo provocaba, la formación de una interfase sólida, disminuyendo así la eficiencia del proceso de extracción. Por lo que las últimas cuatro corridas, se realizó el mismo tratamiento, solo que en este caso se adiciono al licor de oxidación, solución de bisulfito de sodio al 20 % en peso, guardando una relación de tres mililitros de solución acuosa de bisulfito por cada gramo de lignina alimentado al reactor de oxidación. La

mezcla de reacción se calentó durante una hora a una temperatura de 55 °C con el objeto, de que la formación de compuestos de sales de bisulfito de aldehídos que no pertenecen al de la vainillina, puedan ser separados por precipitación de estos. Dichos aldehídos son separados de la solución por filtración a vacío.

La mezcla de reacción se extraída con cloroformo, eliminando de esta manera el resto de las impurezas orgánicas, obteniéndose así en la solución acuosa solo las sales bisulfíticas de los aldehídos, para obtener la vainillina libre, la solución acuosa es acidificada con ácido clorhídrico hasta un pH de uno, y calentada durante cuarenta minutos a 40 °C, con agitación continua y con burbujeo de aire para eliminar el dióxido de azufre.

Una vez lograda toda la eliminación del dióxido de azufre, se recupera y cristaliza la vainillina de la misma manera que la experiencia A.

IV.4.3 Variables de la etapa de recuperación.

- 1.- Adición de bisulfito de sodio.
- 2.- Etapas de extracción.
- 3.- Ruptura del complejo de bisulfito-vainillina.

1.- La adición de bisulfito de sodio es, la variable más importante en la obtención de vainillina pura. Un exceso de bisulfito de sodio en la solución resultante de la oxidación, provoca la precipitación de bisulfito, interfiriendo de esta manera en la eliminación de las impurezas orgánicas, debido principalmente a la formación de una interfase sólida durante las extracciones.

En el presente trabajo de investigación se utilizaron:

Experiencia A: Cinco gramos de bisulfito de sodio anhidro por cada gramo de lignina alimentada al reactor de oxidación.

Experiencia B: Un mililitro de solución acuosa de bisulfito de sodio al 20 % en peso, por cada gramo de lignina alimentada al reactor de oxidación.

2.- A estas condiciones, la presencia de la interfase de bisulfito es mínima, aunque la extracción

con cloroformo es muy eficiente, se debe realizar por lo menos dos extracciones para asegurar una recuperación casi total de vainillina.

En la recuperación de la vainillina por extracción con cloroformo se observó, por medio de cromatografía de gases, que se recupera una cantidad aceptable de vainillina utilizando únicamente dos etapas de extracción.

3.- La ruptura del compuesto bisulfítico del aldehído de la vainillina es importante, ya que esta genera vainillina libre, acompañada de una liberación de dióxido de azufre, que es eliminado por burbujeo de aire.

IV.5 Producción de vainillina a partir de los licores sulfíticos de desecho.

La vainillina es obtenida por oxidación alcalina de la lignina, contenida en el licor residual, comúnmente llamado licor negro de las plantas productoras de pulpa celulósica por el proceso al sulfito.

La lignina se encuentra en el licor negro como un ácido, la cual es aislada por la formación de un ligno sulfonato, que es insoluble en el licor negro.

Para esto el licor negro es tratado con solución acuosa de hidróxido de calcio al 10 % en peso. Primero hasta alcanzar un pH de 10.5, precipitando de esta manera todos los sulfatos, los cuáles son separados por filtración a vacío. Al filtrado se le adiciona solución acuosa de hidróxido de calcio hasta alcanzar un pH de 12, precipitando los lignosulfonatos, estos son separados de la solución por filtración a vacío.

El lignosulfonato sólido es redissuelto en una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 % en peso y alimentado al reactor. Este es sellado y presurizado con aire hasta una presión inicial de 100 psig, entonces se inicia el calentamiento controlado, hasta alcanzar una temperatura de 225 °C y una presión de 435 psi psig. La mezcla de reacción se mantiene a estas condiciones durante 40 minutos con agitación continua. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla de reacción se enfría hasta una temperatura de 60 °C, y se descarga el reactor.

El producto de la oxidación es extraído con butanol la vainillina libre es arrastrada por la fase orgánica, recuperada de esta por extracción con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

La solución alcalina es tratada con una solución acuosa de bisulfito de sodio al 20 % en peso, con el objeto de formar una sal del bisulfito del aldehído de la vainillina, así como también la eliminación de las impurezas fenólicas por precipitación. Las impurezas son separadas por filtración a vacío.

La vainillina es recuperada de la solución por acidificación de esta, con ácido clorhídrico hasta alcanzar un pH de uno, generándose por la reacción ácido de azufre, el cuál es eliminado por burbujes de aire y con agitación continua. Eliminado todo el dióxido de azufre la vainillina es recuperada por extracción con cloroformo, el cuál es destilado, quedando como residuo la vainillina cruda. El producto crudo es recristalizado con etanol al 96 % y secado. Obteniéndose de esta manera la vainillina recristalizada.

IV.6 Métodos analíticos.

IV.6.1 Análisis del bagazo de caña de azúcar.

El método de análisis, para determinar el contenido de lignina, consta principalmente de tres tratamientos extractivos previos, estos son:

- 1.-) Extracción con alcohol etílico al 96 %, para remover los taninos y catecoles existentes en la muestra.
- 2.-) Extracción con solución alcohol-benceno (33 % en volúmen de alcohol etílico y 67 % en volúmen de benceno) para eliminar las resinas, aceites, ceras y grasas.
- 3.-) Extracción con agua caliente para remover las sustancias solubles en agua, que puedan quedar como residuos.

Desarrollo del método de análisis.

Se pesa cuidadosamente una muestra de bagazo, aproximadamente un gramo, en un pesafiltro a peso constante.- Esta muestra se seca durante dos horas en una estufa a 90 °C, quitando el tapón para igualar presiones y se deja enfriar en un desecador para después pesar. Se repite el proceso de secado por períodos de una hora hasta obtener peso constante y se calcula el porcentaje de humedad .

Una vez determinada la humedad, se toma la muestra y se coloca en un sistema a reflujo y se realiza la extracción con alcohol etílico al 96 % durante tres horas. Se seca hasta obtener peso constante y se calcula el porcentaje de taninos y catecoles.

Después se realiza una segunda extracción con solución de alcohol-benceno durante tres horas, posteriormente se remueve el solvente y se lava con 50 ml. de alcohol para eliminar el benceno residual, se remueve el alcohol y se seca hasta obtener peso constante y se calcula el porcentaje de resinas y grasas.

La muestra se transfiere a un recipiente para digerirse con 400 ml. de agua aproximadamente a 100 °C, durante tres horas. Se filtra y se lava la muestra con 100 ml. de agua caliente y finalmente con 50 ml. de alcohol etílico para facilitar el desalajo de la muestra, se seca y se calcula el porcentaje de materiales solubles en agua.

La muestra seca, se pasa a un recipiente y se adiciona lentamente con agitación, 15 ml. de ácido sulfúrico caliente al 72 %. La muestra es agitada durante una hora a temperatura ambiente. La concentración de ácido sulfúrico se diluye a un 3% mediante la adición de 560-

ml. de agua destilada y se hierve a reflujo con la muestra durante tres horas.

Finalmente se transfiere la muestra a un crisol de filtración, previamente secado, se coloca en un pasafiltro y se enfría en un desecador y se pesa. Se repite el secado y pesado hasta obtener peso constante y se calcula el porcentaje de lignina en la muestra.

En el método de ácido sulfúrico, utilizado para determinar el contenido de lignina en la muestra, el ácido disuelve la celulosa, dejando como residuo la lignina (24).

Este análisis también se realizó al residuo de la digestión, para observar la cantidad de lignina que no es disuelta en la etapa de digestión.

Los resultados obtenidos al aplicar este método se reportan en el apéndice A.

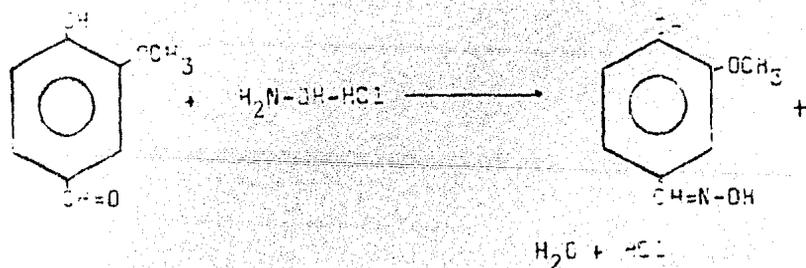
IV.5.2 Análisis de la vainillina.

Se realizaron diferentes análisis, para poder cuantificar el contenido de vainillina en los efluentes de extracción.

A continuación se describen los principales métodos utilizados.

A.- Formación de una oxima.

Aprovechando la presencia de un grupo aldehído en la vainillina, cuya reacción con hidroxilamina forma una oxima. Pero si la hidroxilamina se usa en forma de clorhidrato de hidroxilamina, se tiene que, por cada molécula que reacciona se genera una molécula de ácido clorhídrico, titulable con una solución alcalina de acuerdo con la siguiente reacción (25).



Técnica experimental.

Reactivos necesarios.

- 1.- Solución de clorhidrato de hidroxilamina al 5 %.
- 2.- Solución décimormal de hidróxido de sodio.
- 3.- Solución indicadora de anaranjado de metilo.

Cinco mililitros de la solución de clorhidrato de hidroxilamina se diluyen con 25 ml. de agua destilada, se le adicionan dos gotas de solución indicadora, se neutraliza con solución décimormal alcalina, neutralizada la solución es le adiciona un volúmen medido de una solución alcohólica de vainillina por valorar, el ácido clorhídrico liberado es neutralizado.

La cantidad de vainillina en la solución es determinada con la siguiente ecuación.

$$C_v = \frac{V \cdot N \cdot m.e.q}{1000} \quad \text{donde.}$$

C_v = cantidad de vainillina en la solución.

V = volúmen de solución ácida gastada.

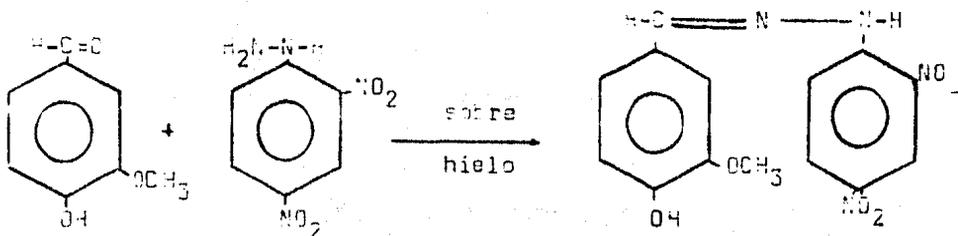
N = normalidad de la solución ácida.

$m.e.q$ = miliequivalentes de vainillina = 0.15236

Los resultados de este análisis se presentan en el apéndice A.

B.- Formación de un derivado de la 2,4-dinitrofenil-hidrazona.

Aprovechando, la presencia del grupo aldehído, se puede cuantificar el contenido de vainillina, por medio de la precipitación de un derivado sólido de la 2,4,-dinitrofenil-hidrazona, de acuerdo con la siguiente reacción(26).



Análisis de la técnica.

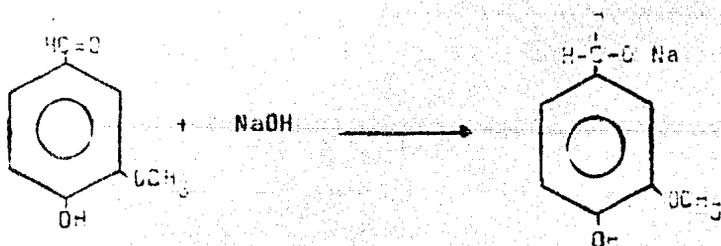
Se prepara una solución acuosa de ácido clorhídrico 2 N saturada, con 2,4-dinitrofenil-hidrazina. La mezcla de reacción se introduce en hielo durante 15 minutos a 0 °C. Entonces se adiciona la solución que contiene vainillina, la mezcla de reacción se deja reposar durante 20 minutos, con el objeto de que la precipitación sea completa. Observándose que después de este tiempo, el precipitado rojo de la 2,4-dinitrofenil-hidrazona de la vainillina, el precipitado se filtra y se lava con 50 ml. de ácido clorhídrico 2 N / 25 ml. de agua destilada. Finalmente es secada a vacío, se pe-

san los cristales y se calcula la concentración de vainillina en la solución, considerando un factor gravimétrico de 0.4578. Los resultados se exponen en el apéndice A.

C.- Determinación volumétrica.

Este ensayo trata de cuantiar la vainillina, por medio de la reacción de neutralización con solución acuosa de hidróxido de sodio.

Para ello se toman 25 ml. de una solución acuosa que contenga vainillina, se le adicionan dos gotas de fenolftaleína, la solución es entonces valorada con una solución decimormal de hidróxido de sodio, hasta que la solución se torne de color rosa. La reacción de neutralización que ocurre es.



Donde, por cada mol de hidróxido de sodio, se forman

4.35 moles de vainillato de sodio. Considerando que por cada mililitro de solución décimomolar de hidróxido de sodio, equivalen a 0.0158184 gramos de vainillina.

Los resultados se exponen en el apéndice A.

D.- Análisis de la vainillina por cromatografía de gases.

Es probablemente el mejor método en la cuantificación de vainillina, ya que no es necesario la separación de otros constituyentes.

La vainillina puede ser separada usando una columna empacada operando isotérmicamente o con programación de temperatura. La operación isotérmica generalmente opera entre 210 a 230 °C, usando cualquiera de los dos detectores, de ionización de flama o conductividad térmica.

Algunas de las fases activas usadas para la separación de la vainillina, son: Carbowax, XE-60 Cianetil metil silicon en forma de goma, Réoplex 400 como colector, Succinato de fenil-dietanolamina (PDEAS) y Succinato dietilenglicol (DEGS). El Carbowax 20M es el más comunmente usado, por su buena separación y por su estabilidad. El tamaño de la mezcla depende del tipo de columna usada y del sistema de detección.

El siguiente procedimiento describe el método utilizado para la determinación de vainillina, así como también para obtener el número de etapas ideales de extracción, para una recuperación de vainillina arriba del 95 %. El análisis se realizó en un cromatógrafo -- Perkin-Elmer modelo SIGMA 3B, conectado a un sistema computarizado, una estación SIGMA 15.

Se utilizó un detector de ionización de flama, El cromatógrafo fue equipado con una columna de 1/8" empacada de Carbowax 20 M en " Chromosorb W ". La temperatura de la columna fue programada de 80 a 200 °C a una rapidez de 5 °C por minuto. La temperatura de inyección se mantuvo a 200 °C, así como también la del detector. El gas de transporte fue helio a una rapidez de flujo de 20 cm³/min. La atenuación del detector fue 4. El volumen de inyección utilizado fue de 5 microlitros.

La simulación por lotes, de la operación de una torre de extracción continua, se realizó siguiendo al método de Treybal, con embudos de separación de los que se usan comúnmente en el laboratorio (30).

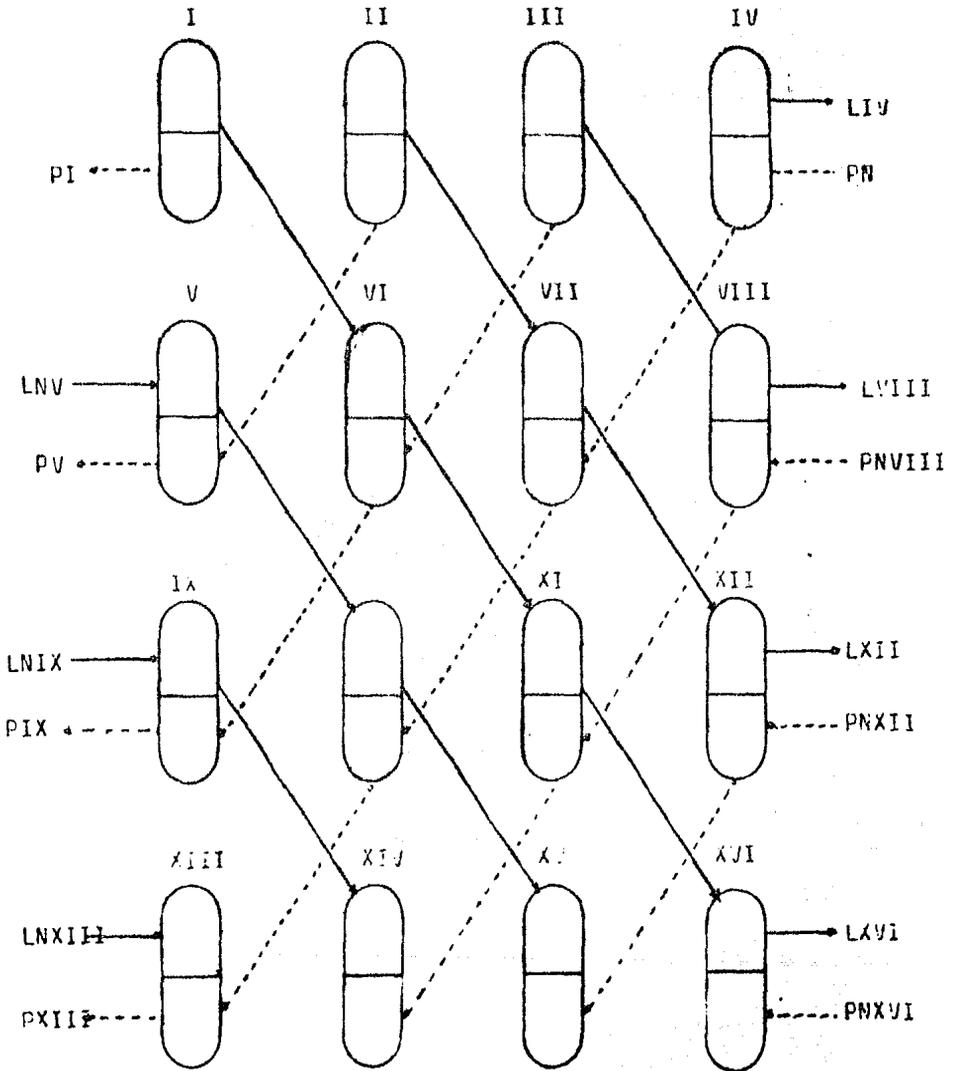
El procedimiento exige la introducción repetida de la mezcla de alimentación y del cloroformo en una --

serie de extracciones por lotes. Estas, en último término producirán el mismo efecto que un proceso continuo a régimen permanente, pero el acercamiento a esta condición es prácticamente lineal, como se ve en la figura IX. La figura VIII muestra el esquema seguido en la simulación, por lotes, de la extracción continua a contracorriente en cuatro etapas, cada ovalo represente la agitación y sedimentación de un lote, esto es, una extracción en un embudo de separación.

La trayectoria del diagrama (figura VIII), se sigue hasta que se estabilicen las concentraciones en las corrientes de salida.

Los resultados obtenidos se presentan en la página 88.

Representación esquemática de una simulación por lotes, de la extracción continua.



P Fase pesada
 PN Fase pesada nueva
 L Fase ligera
 LN Fase ligera nueva.

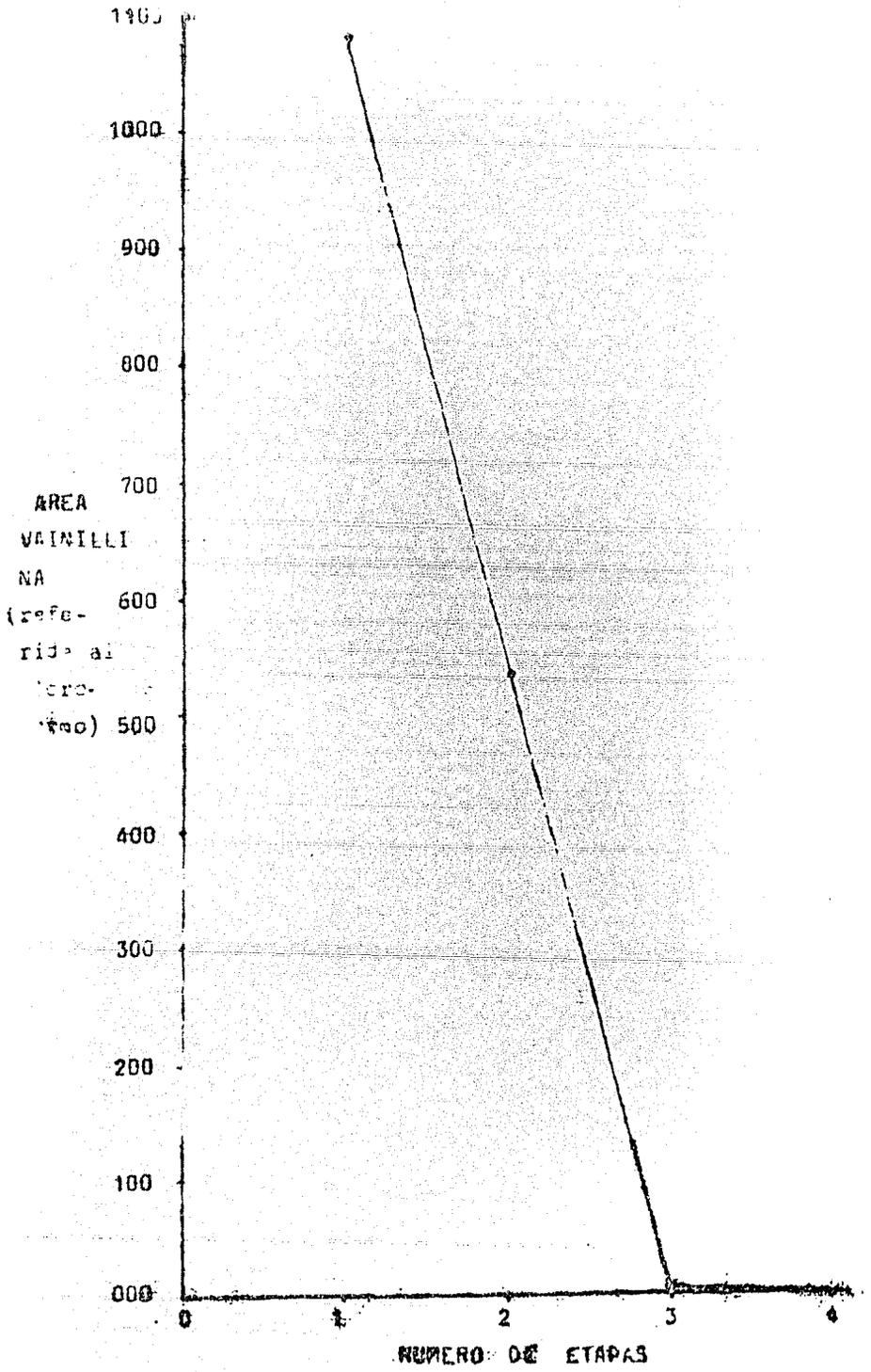
Fig. VIII

Resultados obtenidos

UNIDAD DE EXTRACCION	FASE CLOROFORMO	
	AREA I	AREA II
I	440.01	438.05
II	522.12	521.19
III	520.96	520.04
IV	551.14	550.96
V	1079.60	1076.56
VI	466.01	467.32
VII	0.00	0.00
VIII	50.00	50.01
IX	1043.35	1077.86
X	536.45	536.01
XI	3.20	3.16
XII	0.00	0.00
XIII	1142.47	1075.24
XIV	44.52	44.91
XV	13.85	14.62
XVI	0.00	0.00

Tiempo de residencia del cloroformo: 0.09 min.

Tiempo de residencia de la vainillina: 2.37 min.



IV.7 Análisis espectroscópico de la vainillina.

En el espectro infrarrojo de la vainillina se puede observar, que el grupo fenol presenta una banda intensa y ancha que corresponde al alargamiento O—H, en la misma región que los alcoholes, o sea, en 3200-3600 cm^{-1} . Sin embargo, los fenoles difieren de los alcoholes en la posición de la banda de alargamiento del C—O, siendo esta de 1230. La presencia del grupo carbonilo se detecta por la formación de una banda intensa, debida al alargamiento C=O a unos 1700 cm^{-1} , en donde raras veces es ocultada por otras absorciones intensas, el grupo —CHO de un aldehído tiene una banda de alargamiento C—H característica, cerca de 2720 cm^{-1} . El grupo metoxilo se observa a 2850 cm^{-1} (27), (29).

Es evidente que el espectro infrarrojo de un benceno trisustituído presenta una banda de alargamiento en 850 cm^{-1} , mientras la aromaticidad del anillo bencénico se observa a 1600 cm^{-1} (25).

En el análisis del producto, por absorción infrarrojo se logró obtener un espectro idéntico, al obtenido con vainillina comercial U.S.P.

Los espectros infrarrojo del producto y vainillina comercial se presentan en el apéndice E

IV.8 Resultados experimentales.

A continuación se exponen los resultados obtenidos en cada una de las etapas del proceso.

IV.8.1 Resultados obtenidos, de vainillina, utilizando bisulfito de sodio en polvo.

Las dos primeras corridas se realizaron sin agitación, observándose que los rendimientos eran muy bajos.- Las corridas restantes se realizaron en el reactor Parr.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

A.- Etapa de digestión.

Var. Corrida	I	II	III	IV	V
Bagazo(g)	40.00	40.00	76.900	80.000	77.500
Humedad(%)	9.73	9.73	18.259	17.371	25.661
NaOH (ml.)	300.00	300.00	600.000	600.000	600.000
Temp. (°C)	170.00	170.00	170.000	170.000	170.000
Presión, lb/in. ²	100.00	106.00	120.000	110.000	140.000
Conc. (N)	1.67	1.67	1.670	1.664	1.670
pH licor	12-13	12-13	12.000	13.000	12.000
H ₂ SO ₄ (ml)	30.00	25.00	15.000	20.000	30.000
pH _f licor	1.00	1.00	1.000	1.000	1.000
Lignina(g)	16.00	13.36	36.404	42.202	42.971

B.- Etapas de oxidación. y extracción

Var. corrid	I	II	III	IV	V
Lignina(g)	16.093	16.727	36.404	42.202	42.971
Ca(OH) ₂ g	8.400	13.363	22.800	21.100	18.300
H ₂ O (ml.)	140.000	100.000	200.000	211.000	180.000
Temp.(°C)	172.000	172.000	190.000	170.000	170.000
Pres.(psig)	106.000	104.000	150.000	140.000	140.000
Tiemp.(min)	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000
H ₂ O lav.ml.	550.000	580.000	800.000	900.000	750.000
pH licor	12.000	12.000	11.500	12.000	12.000
NaHSO ₃ (g)	80.000	31.700	156.200	250.000	54.000
pH _f sol.	5.000	5.000	5.000	5.000	6.000
SO ₂ (ml.)	10.000	12.000	16.500	25.000	20.000
pH _f sol.	1.500	1.000	2.000	1.000	1.000
1 ^a . Ext.	300.000	250.000	400.000	800.000	900.000
2 ^a . Ext.	—	—	400.000	800.000	900.000
Bagazo re cidual.	21.700	21.036	35.428	44.950	56.514
Residuo de la ox.	14.096	35.948	31.481	29.821	18.211
Vainilli na cruda.	0.061	0.042	0.213	0.205	0.311
Vainilli na pura.			0.131	0.102	0.187

IV.E.2 Resultados obtenidos considerando solución de bisulfito de sodio al 20 %.

En estas corridas se consideró solución de hidróxido de calcio al 10 % , así como también agitación continua en cada una de las etapas.

Los resultados se exponen a continuación.

A.- Etapa de digestión.

Var. / Corridas	VI	VII	VIII	IX
Bagazo (g)	79.020	76.500	79.800	79.500
Humedad(%)	20.913	15.529	18.386	21.032
NaOH (ml.)	500.000	500.000	500.000	500.000
Conc. NaOH (M)	1.670	1.425	1.425	1.425
Temp. op. (°C)	170.000	170.000	170.000	170.000
Presión (psia)	140.000	120.000	100.000	120.000
Tiempo (min.)	60.000	60.000	60.000	60.000
pH licor	12.500	12.500	13.500	12.000
H ₂ SO ₄ adc. ml	30.000	30.000	40.000	35.000
Lignina (g)	56.939	33.511	45.500	37.284

B.- Etapas de oxidación y extracción.

var. / corr.	VI	VII	VIII	IX
Lignina (g)	56.939	35.511	45.500	37.284
Ca(OH) ₂ ml	250.000	220.000	250.000	200.000
Temp. (°C)	170.000	170.000	170.000	170.000
Pres. (psig)	142.000	105.000	107.000	120.000
Tiemp. (min)	60.000	60.000	60.000	60.000
H ₂ O lav. ml.	800.000	500.000	500.000	800.000
pH licor	12.000	12.000	12.000	11.500
NaHSO ₄ (ml.)	150.000	150.000	50.000	150.000
pH _f sol.	5.000	6.000	5.500	5.000
Temp op. °C	50.000	50.000	50.000	50.000
Tiemp (min)	30.000	30.000	30.000	30.000
1 ^a Ext.	950.000	800.000	650.000	950.000
2 ^a Ext.	950.000	800.000	650.000	950.000
Bagazo res.	39.617	46.413	57.256	46.600
Residuo de la oxidación	31.374	22.617	46.813	34.116
Vainillina cruda.	0.2737	3.236	0.345	0.253
Vainillina pura.	0.1451			

IV.9 Resultados obtenidos de vainillina a partir de los licores sulfíticos de desecho, de -- las plantas productoras de pulpa celulósica y papel.

Las corridas se realizaron en el reactor Farr, como el que se muestra en la figura VII.

Se observó que debido al bajo contenido de lignina de los licores sulfíticos, solo se lograron obtener -- trazas de vainillina, por lo que solo se reportan dos corridas.

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente pagina.

Resultados obtenidos a partir de los licores sulfúricos de desecho.

Var. Corr.	I	II
Licor negro ml.	200.000	500.000
pH del licor	6.000	6.000
Ca(OH) ₂ al 20% ml.	10.000	30.000
pH mezcla	10.500	10.500
Lignosulfonato g.	0.397	0.910
NaOH al 10 % ml.	150.000	400.000
Presión inc. psig	0.000	100.000
Temperatura °C	225.000	225.000
Presión Op. psig	245.000	445.000
Tiempo Op. min.	40.000	40.000
Ext. Butanol ml.	700.000	900.000
NaHCO ₃ al 20% ml	150.000	150.000
pH mezcla	10.000	12.000
HCl conc. ml.	25.000	30.000
pH final	1.000	1.000
Ext. Clorof. ml.	550.000	800.000
Vainillina g	trazas	trazas

IV.10 Rendimientos obtenidos en la experimentación.

CORRIDA	BASE DE LOS RENDIMIENTOS			
	Al bagazo alimentado.	Al producto de la deslignificación.	A la lignina obtenida	Al producto de la oxidación
	%	%	%	%
I	0.152	0.321	0.381	0.458
II	0.105	0.224	0.251	0.129
III	0.276	0.526	0.595	0.336
IV	0.256	0.564	0.485	0.778
V	0.401	1.481	0.723	1.496
VI	0.346	0.930	0.460	0.683
VII	0.303	0.852	0.816	0.813
VIII	0.429	1.521	0.753	1.303
IX	0.318	0.768	0.678	0.623

Nota: los rendimientos estan expresados como:

gramos de vainillina cruda., 100
gramos de compuesto especi-
ficado en la tabla.

CAPITULO V

ANALISIS DE RESULTADOS

V.1 Análisis de los resultados

V.1.1 Etapa de digestión.

Se observa que la agitación en la etapa de digestión es importante. Como se ve, en las dos primeras corridas las cuales se realizaron sin agitación, se obtuvieron rendimientos menores al 0.16 % en relación al bagazo seco, alimentado al reactor de digestión, mientras los rendimientos obtenidos cuando el proceso se lleva a cabo con agitación continua, son mayores al 0.25 %, lográndose obtener rendimientos de hasta un 0.43 %.

Por otro lado, la producción de lignina se ve favorecida, cuando el bagazo de caña alimentado al reactor de digestión contiene una humedad superior al 15 %, como se refleja en las corridas I y II en comparación con las corridas III, IV y V, cuyos rendimientos se incrementan en un 100 % aproximadamente.

Si la concentración del licor de cocimiento (solución acuosa de hidróxido de sodio), disminuye de 1.67 N a 1.425 N se observa que la producción de lignina disminuye en un 5 %. Esta variación se puede observar claramente al comparar las corridas V y VII, VI y IX.

Por otro lado, se puede observar, que si se utilizan 600 ml. de una solución 1.67 N. de hidróxido de sodio - en la etapa de digestión, se favorece la producción de lignina en un 25 %, en comparación, cuando se usan 600- ml. de licor de cocimiento, como se observa en las corridas V y VI.

V.1.2 Etapa de oxidación.

Se observa, que cuando se utiliza una relación de -- 0.4 gramos de hidróxido de calcio por cada gramo de lignina alimentada al reactor de oxidación, se favorece la ruptura de la unidad estructural de lignina, incrementándose los rendimientos globales (en relación al bagazo alimentado) en un 50 % aproximadamente, como se aprecia en las corridas IV / V.

Cuando se utiliza solución acuosa de hidróxido de -- calcio al 20 % en peso, se observa un aumento en los -- rendimientos globales, aunque, se utilice una relación superior al 50 % con respecto a la lignina alimentada - al reactor de oxidación. Estos resultados se ven reflejados en las cuatro últimas corridas en comparación -- con las primeras, donde se utilizó hidróxido de calcio-

en polvo, en este caso, los rendimientos globales disminuyeron en un 40 % aproximadamente.

5.7.3 Etapa de recuperación.

En la etapa de recuperación se puede observar, que cuando se utiliza bisulfito de sodio en polvo guardando una relación de 1.2 gramos de bisulfito de sodio por cada gramo de lignina alimentada al reactor de oxidación los rendimientos globales se incrementan en un 50 %, -- con respecto a cuando se usa bisulfito de sodio en una relación de 5.7 . Estos resultados se observan en las corridas IV y V.

Al analizar las corridas IV y VIII, se ve que si se utiliza solución acuosa de bisulfito de sodio al 20 % en peso, los rendimientos se incrementan en un 55 %, -- disminuyendo la formación de la interfase sólida, durante las etapas de extracción. Por otro lado se observa que cuando se disminuye la cantidad de solución acuosa de bisulfito de sodio al 20 % en peso, de 250 ml. a 50 ml. el rendimiento global de la reacción se incrementa en un 50 %, como se ve en las cuatro últimas corridas.

El diagrama correspondiente del proceso es:

CONCLUSIONES

Después de analizar los resultados obtenidos, en base a las condiciones de operación, se puede concluir lo siguiente.

1.- La humedad del bagazo alimentado al reactor de cocimiento, es un factor importante en la producción de vainillina, ya que ayuda a realizar mejor la impregnación del bagazo de caña por el licor de cocimiento (solución acuosa de hidróxido de sodio). - Una humedad menor al 15 % en peso, no es recomendable.

2.- La agitación también, es uno de los factores importantes durante la producción de vainillina ya que evita el asentamiento de las partículas de bagazo y reactivos en las etapas de digestión y oxidación respectivamente.

3.- Durante la etapa de digestión, para un mismo volumen de licor de cocimiento, al aumentar la concentración de hidróxido de sodio en un 14 % (de 1.425 N. a 1.67 N.), los rendimientos se incrementan en un 5.3 %.

4.- La adición de bisulfito de sodio es, la variable más importante en la etapa de recuperación de vainillina. Ya que un exceso evita a que la transferen-

cia de masa se lleve a cabo eficientemente, por lo que la eliminación de las impurezas orgánicas no es buena, debido principalmente a la formación de una interfase sólida durante las etapas de extracción. Se considera que una relación menor de 1.20-gramos de bisulfito de sodio por cada gramo de lignina alimentada al reactor de oxidación, evita la formación de dicha interfase sólida, incrementándose de esta manera los rendimientos en un 50 % en relación a cuando se utiliza una relación de 5.0 gramos de bisulfito de sodio por gramo de lignina.

5.- Al simular la operación de una torre de extracción continua, utilizando cloroformo como solvente, se observó que en dos etapas teóricas se recupera más del 95 % de vainillina presente. Tal como se aprecia en la figura VIII.

6.- El método de espectroscopía infrarroja, resultó adecuado en la identificación de vainillina. Experimentalmente se encontró que las curvas de adsorción de la vainillina U.S.F. son similares a la del producto recristalizado, tal como se muestra en el apéndice B.

7.- De los métodos utilizados en la cuantificación de vainillina, tales como.

a.- Reacción con clorhidrato de hidroxilamina.

b.- Formación de un derivado de la 2,4 dinitro--
fenilhidrazona.

c.- Valoración con hidróxido de sodio.

Se observó que el método más confiable es el de formación de un derivado de la 2,4 dinitrofenilhidrazona, obteniéndose errores menores al 3 %.

8.- Los licres sulfíticos de desecho de un proceso semiquímico, como el utilizado en Celulosa del Pacífico S. A., de donde se obtuvieron las muestras, no presentar las concentraciones adecuadas de lignosulfonatos por lo que su utilización como materia prima quedó descartada en las primeras pruebas. Para un futuro estudio deberán utilizarse licres de un proceso químico, tal como el proceso Kraft.

10.- Dado que las cantidades de reactivos utilizadas están aun lejos de ser las optimas, un análisis económico del proceso aquí estudiado se deja para un trabajo posterior.

BIBLIOGRAFIA

- 9.- JAMES P. CASEY Pulp and Paper Chemistry and
Chemical Technology
Vol I, Interscience Pub., 1952
- 10.- P. H. HERMANS Physics and Chemistry of Cellu-
lose Fibres
Elsevier's Polymer Series 1949
- 11.- J. NEWELL STEPHENSON Preparation and Treatment of
Wood Pulp
Mc-Graw-Hill Book Comp. 1950
- 12.- JOHN B. CALKIN Modern Pulp and Marking
Reinhold Publishing Corp. 1964
- 13.- GARDNER J. AND
H. HIEBERT Studies on lignin and Related
Compounds
J. Am. Chem. Soc., 68, 1944
- 14.- H. W. LEMON The Effect of Alkali on the Ultra-
violet Absorption Spectra of Hydroxy
aldehydes, hydroxyketones and other
Phenolic Compounds
J. Am. Chem. Soc., 69, 1947
- 15.- MACINNES A. AND
H. HIEBERT Studies on Lignin and Related
Compounds
J. Am. Chem. Soc., 68, 1944

- 24.- FOSTER DEE SNELL AND
LESLIE S. ETTRE Encyclopadia of Industrial
Chemical Analysis Vol 19
Intersciencie Publishers 1955
- 25.- GEORGE A. RICHTER Cellulose from Hardwoods
Ind. Eng. Chem., Vol 33, No 12, 1955
- 26.- IDDLES H. LOW A.
ROSEN B. AND HART R. Determination of Carbonyl Compounds
by Means of 2,4 Dinitrophenylhydrazina
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., Vol 11,
1939
- 27.- MARGARETA AVRAN AND
F. D. MATEES Infrared Spectroscopy
Wiley-Intersciencie 1960
- 28.- STANLEY K. FREEMAN Interpretiva Spectroscopy
International Flavors & Fragances, Inc
1965
- 29.- MORRISON & BOYD Organic Chemistry
Allyn & Bacon, Inc., 1973
- 30.- ROBERT E. TREYBAL Extracción en fase líquida
Centro Regional de Ayuda Técnica
1963

APPENDICE

Resultados obtenidos del analisis del bagazo
de caña de azúcar.

Humedad	0.730 %
Ext. Alcohol etílico	2.550 %
Ext. Alcohol-benceno	7.654 %
Ext. Agua caliente	2.034 %
Ext. ácido sulfúrico al 60 % .	15.598 %
Celulosa y pentosanos	71.434 %

Resultados obtenidos del residuo de la etapa de
digestión.

Humedad	2.045
Ext. alcohol etílico	1.234
Ext. alcohol-benceno	4.987
Ext. agua caliente	0.299
Ext. ácido sulfurico al 60 % .	4.757
Celulosa y pentosanos	66.687

a.-) Reacción con clorhídrido de hidroxilamina.

Para el análisis se utilizó vainillina comercial, - los calculos se hicieron considerando, que los m.e.q involucrados en la reacción son 0.15206.

Vol.de muestra ml.	Concen tración g/l.	gr.teori cos en la muestra.	Concen tración sesa N.	Vol. de la 1ª neu traliza- ción.	Vol. de la 2ª neu traliza- ción.	gr. de vainilli na expe- rimental
5.0	0.2530	0.3405	0.4224	13.10	0.700	0.0439
5.0	0.1499	0.1139	0.4224	13.00	2.250	0.1445
5.0	0.2530	0.3405	0.4224	63.00	3.200	0.0436
25.0	0.9530	0.2012	0.4224	13.00	3.800	0.2344
25.0	0.1499	0.3693	0.4224	12.60	.800	0.3236
25.0	0.9530	0.3239	0.4224	13.00	0.450	0.0259
25.0	1.2160	0.3374	0.1000	63.60	3.450	0.0424
25.0	0.2530	0.2012	0.2224	12.70	3.700	0.2376

B.- Resultados del análisis de la vainillina con 2,4 dinitrofenil-hidrazina, a 0 °C con.

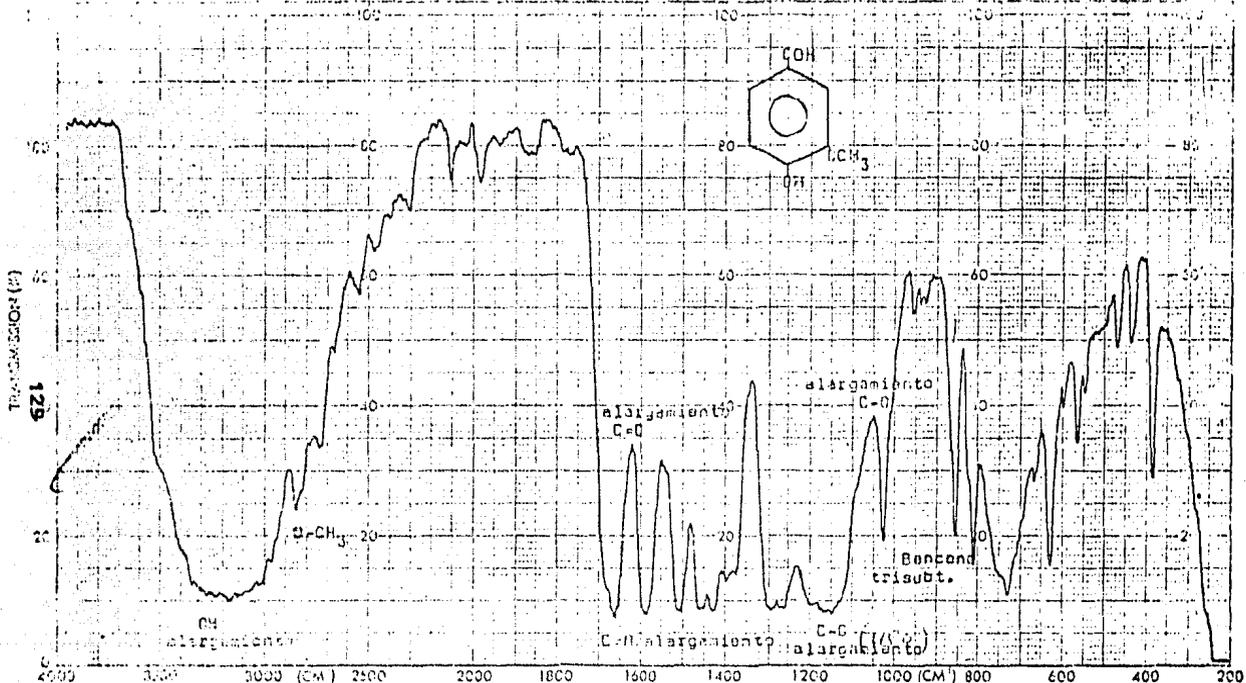
Vol. de 2,4 dinitrofenil-hidrazina. ml.	Vol. de solución de vainillina. ml.	peso del precipitado. gramos	gr. de vainillina teórica.	gr. de vainillina experimental.
50.0	5.0	0.0639	0.02939	0.02925
50.0	5.0	0.0593	0.02939	0.02832
50.0	5.0	0.0616	0.02939	0.02829
100.0	25.0	0.2572	0.14696	0.11575
100.0	25.0	0.2555	0.14696	0.11534

C. Resultados de la valoración con hidróxido de sodio.

ml. de solución de vainillina.	concentración de vainillina g/l.	ml. de sosa - adicio nada. (0.208N)	gr. de vainillina - teorica.	sosa teorica remanente.	sosa experimental.	gr. de vainillina experimental.
5.0	0.02998	50.0	0.001499	0.00445	0.00445	0.001495
10.0	0.05996	50.0	0.002998	0.00370	0.00370	0.002499
15.0	0.08994	25.0	0.004497	0.00295	0.00293	0.004285
20.0	0.11992	25.0	0.005960	0.00202	0.00175	0.005998
25.0	0.14990	25.0	0.007490	0.00145	0.00145	0.007347

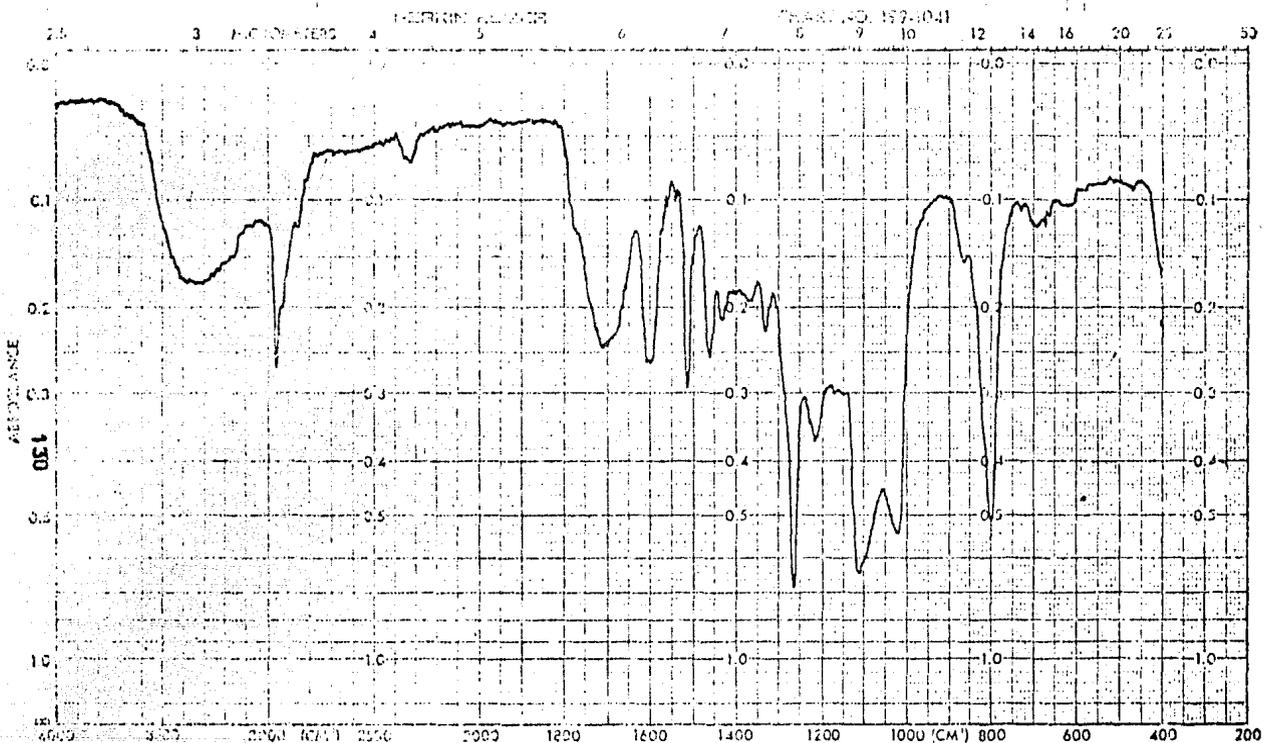
PERMANENT PAPER

CHART NO. 100 1042

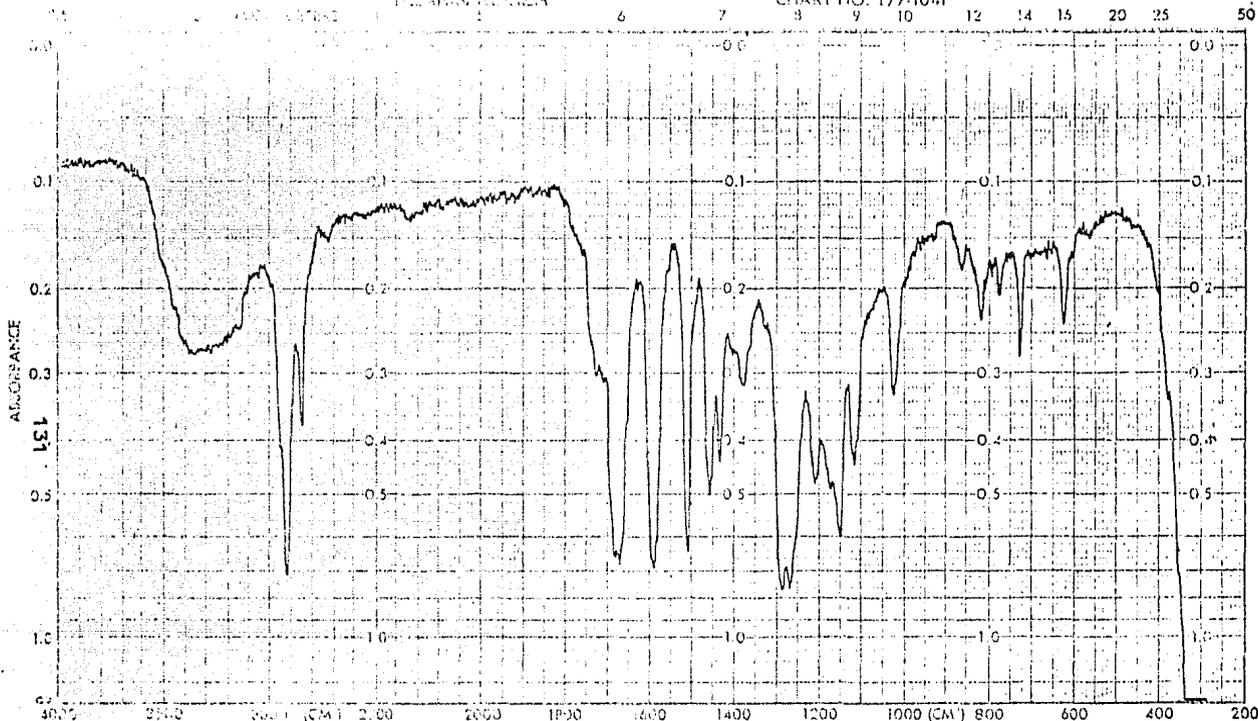


SAMPLE REF. NO.

ABSCISSA		ORDINATE		SCAN TIME	REP. SCAN
EXPANSION		EXPANSION		MULTIPLIER	SINGLE BEAM
7.75		AES		4	
SAMPLE <u>VALENTINA U.S.P.</u>		3 MARKS		SUB PROGRAM	TIME DRIVE
ORIGIN <u>Paraiso, Venezuela</u>		<u>petrol.</u>		4	OPERATOR <u>Dehse</u>
SOLVENT				CELL PATH	
CONCENTRATION				REFERENCE <u>air</u>	
					DATE <u>-1-84</u>



PROGRAM	COORDINATE	SCAN TIME <u>12</u>	REP. SCAN <u>SINGLE BEAM</u>
EXPANSION	EXPANSION	MULTIPLIER <u>1</u>	TIME DRIVE <u>AS</u>
<u>COBIDA I</u>	IS T <u>ABS</u>	SLIT PROGRAM <u>N</u>	OPERATOR <u>Harold</u> DATE <u>12-1-54</u>
TABLE <u>Vanillin I</u>	REMARKS <u>Pesticide</u>	SOLVENT	CELL PATH
CONCH <u>Dioniso. Bencano</u>		CONCENTRATION	REFERENCE <u>918</u>

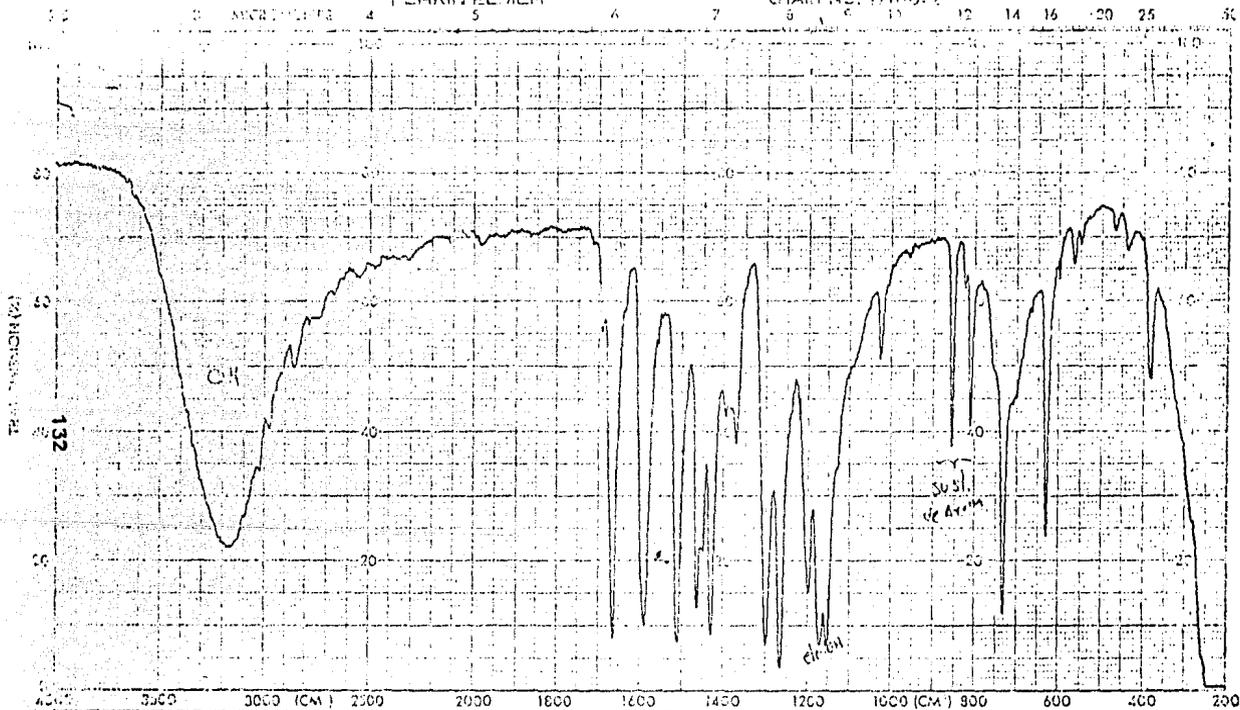


ABSCISSA		ORDINATE		SCAN TIME <u>6</u>	REP. SCAN. _____ SINGLE BEAM _____
EXPANSION _____	EXPANSION <u>2.6</u>	% T <u>ABS</u>	MULTIPLIER <u>6</u>	TIME DRIVE _____	OPERATOR _____ DATE _____
SAMPLE <u>CORRIDA II</u>		REMARKS <u>pelucida</u>	SOLVENT _____	CELL PATH _____	
ORIGIN <u>DONALDO DECEANO C.</u>		CONCENTRATION _____	REFERENCE <u>air</u>		

SAMPLE REF. NO.

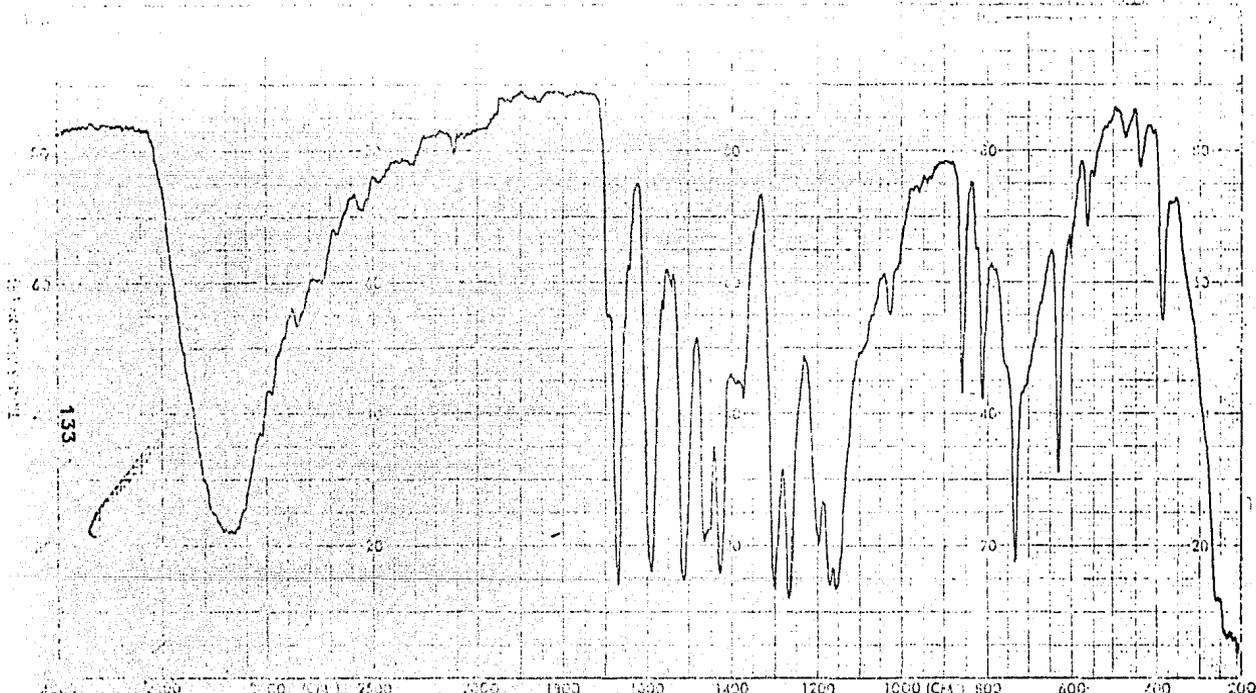
PERKIN ELMER

CHART NO. 199-1042



ABSCISSA		ORDINATE		SCAN TIME	REP. SCAN	SINGLE BEAM	
EXPANSION		EXPANSION		MULTIPLIER	TIME DRIVE		
7.724		COREDA IV		1.4			
SAMPLE		REMARKS		SLIT PROGRAM	OPERATOR		DATE
Esterato Puro		puro		W	J. B. C.		6-2-84
SOLVENT				CELL PATH			
CONCENTRATION				REFERENCE			

SAMPLE NO. PER. NO.



ABSCISSA	ORDINATE	SCAN TIME	REP. SCAN
EXTENSION	SCALE	MULTIPLIER	DRIVE DRIVE
REMARKS	SOLVENT	SPLIT PROGRAM	OPERATOR
	CONCENTRATION		CELL PATH
			REFERENCE

CORRIDA VI
Divisione Passano

REMARKS

SOLVENT *chloroform*
CONCENTRATION *0.02%*

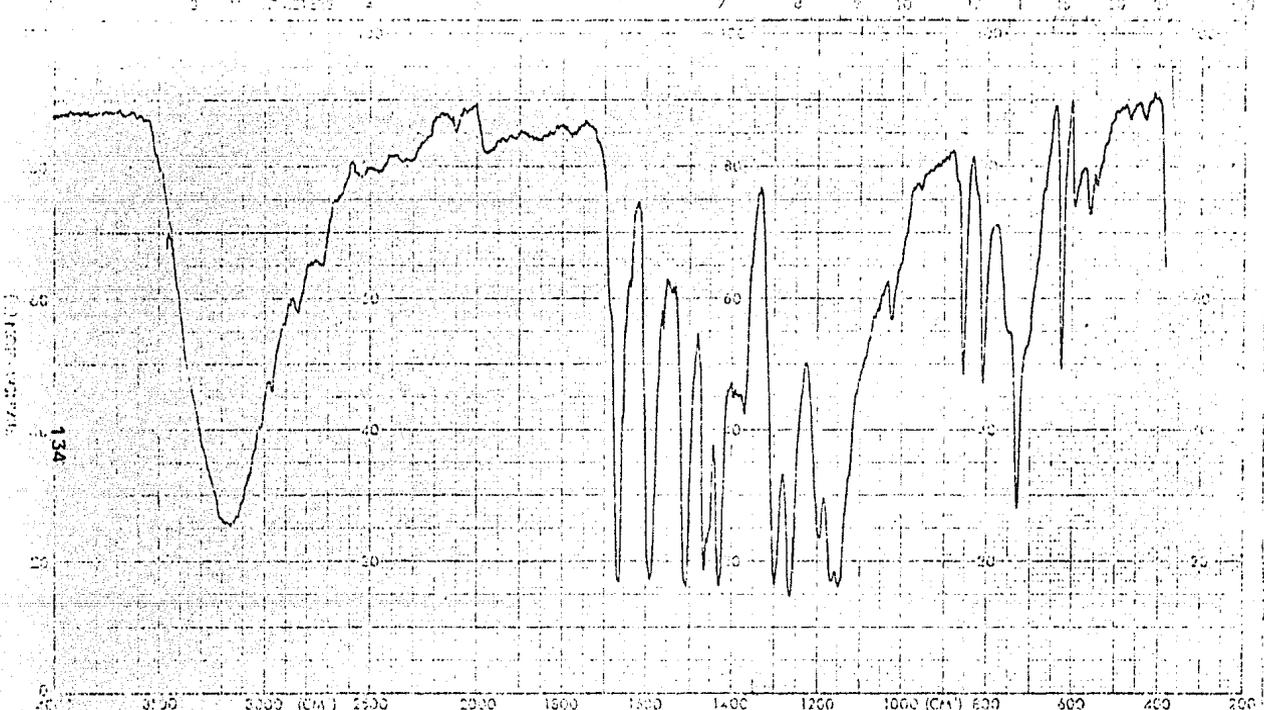
REP. SCAN SINGLE BEAM
DRIVE DRIVE
OPERATOR *Passano* DATE *10.3.57*

CELL PATH
REFERENCE

SAMPLE REF. NO.

PERFORMANZA

CHART NO. 199-1012



EXPANSION	ASCISSA	ORDINATE	SCAN TIME	REP. SCAN	SINGLE READ
			MULTIPLIER	TIME DRIVE	
			SLIT PROGRAM	OPERATOR	DATE
SAMPLE	REMARKS	SOLVENT	CELL PATH		
DIRRIDA VIII		2-propano	REFERENCE		
DIDRISIO DESE & A.O.		0.02190 g/ml			