

# Obtención de Vainillina a Partir de la Lignina de la Guadua

## Manufacture of vanillin from the guadua lignin

### RESUMEN

Se investigó la utilización de la lignina extraída de la guadua *Angustifolia Kunt* como fuente de la materia prima para la producción del saborizante vainillina; la lignina es oxidada en un reactor presurizado para obtener la vainillina sintética. La lignina extraída de la guadua se purifica, es analizada por Espectrofotometría de Infrarrojo con Transformadas de Fourier, FT-IR, y se emplea en la obtención de la vainillina, la cual al analizarla se compara con la que se adquiere en el mercado. La vainillina es analizada por espectrofotometría FT-IR, cromatografía de gases acoplado a masas y punto de fusión, confirmado los resultados experimentales. El rendimiento es comparable con el de la bibliografía.

**PALABRAS CLAVES:** Guadua *angustifolia Kunt*, Lignina, Saborizante, Síntesis orgánica, Vainillina.

### ABSTRACT

*We investigated the use of lignin extracted from Angustifolia guadua Kunt as a source of raw material for the production of vanillin flavoring, the lignin is oxidized in a pressurized reactor for synthetic vanillin. Lignin extracted from the guadua is purified, is analysed by FT-IR spectrophotometry, and is used obtaining vanillin, which when tested was compared with that acquired in the market. Is analyzed by FT-IR spectrophotometry, gas chromatography coupled to mass and melting point, confirmed the experimental results. The performance is comparable with that of the literature.*

**KEYWORDS:** flavoring, Guadua *angustifolia Kunt*, Lignin, Organic Synthesis, Vanillin.

## 1. INTRODUCCIÓN

La guadua es un producto forestal ampliamente difundida en los Valles interandinos y la zona andina del país, con amplio uso en los departamentos del eje cafetero, Antioquia y el Valle del Cauca, por lo general se usa en actividades de construcción y otras aplicaciones a nivel rural [1].

Los vegetales están compuestos principalmente de celulosa y lignina, y la industria de papel y el cartón utiliza la celulosa, quemando la lignina para recuperar la soda cáustica. Y como materia prima no solo emplean la madera de los árboles, sino muchos residuos agrícolas de cosecha o residuos agroindustriales [2]. La lignina es aprovechada por hongos como el *Pleurotus ostreatus* en su fructificación y no solo en la naturaleza sino también a nivel empresarial en el cultivo de esta seta [3].

La multifuncionalidad química de la lignina imparte a ésta propiedades muy variadas y permiten un

apreciable número de transformaciones químicas como en el campo de la química de los polímeros para obtener resinas fenol-formaldehído-lignina o en química de los alimentos para obtener vainillina sintética [4] [5].

La vainillina se obtiene naturalmente de la semilla de la orquídea *Vainilla planifolia* originaria de América, descubierta en México. La vainillina es el compuesto responsable del sabor a vainilla en alimentos, medicamentos, etc. El licor de lignina que sobra del proceso del papel es la materia prima utilizada en la obtención de vainillina y es la que actualmente se utiliza debido a sus bajos costo y gran rendimiento con respecto a la que se obtiene de forma natural a partir de las vainas de la orquídea de vainillina que no tiene gran rendimiento y es más costoso [5].

Teniendo en cuenta que la mayor parte de la vainillina es extraída desde la lignina que se desecha del proceso del papel y que han sido pocas las investigaciones en donde se utiliza otra fuente para su obtención, esta

**PEDRO NEL MARTÍNEZ YEPES**, Ingeniero Químico, M.Sc., Ph.D., profesor Titular programa de Química Universidad del Quindío, [pedronelmartinez@uniquindio.edu.co](mailto:pedronelmartinez@uniquindio.edu.co), director del Grupo de Investigación QIDEA.

**JHON ALEXANDER RODRÍGUEZ ESPINOSA**, Químico, profesor Universidad del Quindío, [jarodriguez@uniquindio.edu.co](mailto:jarodriguez@uniquindio.edu.co), Investigador grupo QIDEA.

**PAULO CÉSAR DÍAZ TORO**, Químico, [paulocesardiaztoro@hotmail.com](mailto:paulocesardiaztoro@hotmail.com)

Fecha de Recepción: 09 de Septiembre de 2010

Fecha de Aceptación: 06 de Agosto de 2011

investigación tiene un porcentaje de rendimiento que se puede considerar ya que aporta nuevos valores y datos a nuevas investigaciones.

Esta investigación realizadas en este campo de los saborizantes, cobra gran importancia debido a la poca investigación que se ha desarrollado y más utilizando material vegetal que se encuentra en nuestro entorno.

## 2. METODOLOGÍA

La guadua se acondiciona y se le realizan análisis preliminares, utilizando las normas ASTM y TAPPI, como humedad, cenizas, extractivos, holocelulosa,  $\alpha$ -celulosa, hemicelulosa, lignina. Se aplicaron las normas TAPPI T 204 cm-97 y TAPPI T 207 om-93 para la preparación de las muestras sólidas y las normas TAPPI T 222 om-83 y TAPPI T 203 os-74, para la determinación de la lignina y  $\alpha$ -celulosa, respectivamente. Por otro lado, la concentración de hemicelulosa se calcula como la diferencia entre la holocelulosa y la  $\alpha$ -celulosa. Para la determinación de extractivos se baso en la norma estándar ASTM D1107-84 equivalente a TAPPI Standard T 264, 1988. La determinación de cenizas se realizo siguiendo la norma estándar ASTM D 1102-84 y la determinación de la humedad se realizo con un desecador infrarrojo Mettler Toledo LJ16. El análisis de cenizas se realizo bajo la norma ASTM D 1102-84.

El material acondicionado, se somete a una reacción de deslignificación en un reactor calentado con resistencias eléctricas [6], durante una hora a 110 psi (se alcanza con compresor de aire, este es un compresor estático FIAC modelo AB 300/350 con transmisión por correas, con capacidad de 300 L y una presión máxima de 200 psi) y temperatura entre 150 y 160 °C. La guadua se introduce en los vasos de reacción con 600 ml de hidróxido de sodio al 14 %. Se apaga el reactor y pasados 60 minutos, se obtiene celulosa y el licor negro en el cual esta disuelta la lignina, la cual se recupera mediante la adición de ácido sulfúrico concentrado hasta llegar a un pH de 7, donde la lignina se precipita. Luego la solución se filtra para obtener una pasta de lignina la cual es lavada varias veces con agua caliente para retirar el sulfato de sodio que queda como subproducto de la recuperación. La pasta de color café homogéneo se seca a 70°C durante una hora. A la lignina libre de sulfato de sodio se le hace un análisis FT-IR. Se utilizo un espectrofotómetro Thermo Nicolet 380 FT-IR con transmisión HATR de ZnSe 45°.

Ya teniendo la lignina libre de sulfato de sodio, se somete a oxidación en un reactor de 200 mL de capacidad durante 180 minutos a 170 °C (calentado con malta de calentamiento Electrothermal EMA 0100/CE que va desde 0°C hasta 450 °C.), una presión entre 150 y 170 psi (se alcanza con el compresor de aire), la lignina es introducida en un vaso de reacción con 25 mL de hidróxido de calcio al 20 %. Pasado este tiempo la solución es filtrada y lavada con agua destilada fría varias veces y se continúa trabajando con

el filtrado. El residuo se reutiliza en las siguientes oxidaciones.

Luego del procedimiento de la recuperación, se obtuvo vainillina en forma solida y en solución, realizándose análisis para ambos. Los análisis fueron para la vainillina solida el espectro FT-IR y punto de fusión, y para la solución de vainillina el espectrofotómetro ultravioleta y visible (marca HP- 8453 con un detector de arreglo de diodos; y el cual se ajusta a una celda de cuarzo de 1 cm) y cromatografía de gases (cromatógrafo de gases marca Konik plus HRCG 4000B, acoplado a un detector de masas Q12).

Para el cromatógrafo se emplearon las siguientes condiciones:

Condición de corrida	Valor
Método	Vainillin data acq.
Modo de corrida	TIC-Scan
Tipo de inyección	Split 1:25
Tipo de columna	Polimetilsiloxano 95%-5%fenil
Tipo de ionización	EI 70 eV
Rango de lectura	60 a 650 umas
Estabilización pre-run	5.0 minutos
Volumen de inyección	1 $\mu$ L
Flujo	1.2 ml/minuto
T puerto de inyección	250 °C
T de la interface	200 °C
T analizador	140 °C
Rampa de temperatura	110 °C x 1 min rata 7 °C to 250 x 1 min

Luego de este ajuste, se procede a esperar el tiempo de retención luego de la inyección del analito de interés y se evalúa posteriormente la muestra problema.

## 3. RESULTADOS

La guadua, suministrada por el Centro Nacional del Bambú-Guadua (municipio de Córdoba, Quindío, Colombia), se acondiciona en astillas (para esta se va a utilizar el término GA-Guadua en astillas-), guadua traída de un cultivo cercano a esta universidad se le denomina guadua en tiras (GT), y se muestran la figura 1.



Figura 1. Acondicionamiento de muestras [5].

Los resultados de los análisis preliminares se dan en la tabla 1.

Estos tipos de guadua a pesar de que fueron cultivados en diferentes formas no presentan diferencias significativas con respecto a estas propiedades para que se pueda decir que realmente son diferentes o que al ser cultivados en ambientes y condiciones totalmente distintas tenga relevancia en la obtención de la lignina.

Al obtener el licor producto del pulpeo de la guadua no solo se encuentra la lignina, también hay otros productos que fueron arrastrados durante la cocción en el reactor como polisacáridos y algunos ácidos carboxílicos entre otros. El espectro de la figura 2, muestra una alta hidratación reflejado en las bandas de los 3490,45, 2115,56 y 549,63 las cuales se caracterizan por su intensidad y ancho de banda.

TABLA 1. Análisis preliminares de la guadua GA y GT [5].

ANALISIS	GA	GT
% Humedad	12,3	19,6
% Cenizas	3,4	3,4
% Extractivos	10,2	6,7
% Holocelulosa	82,9	84,6
% $\alpha$ -celulosa	82,2	82,8
% Hemicelulosas	0,7	1,8
% Lignina	41,8	41,3

Pero la banda más característica se presenta a los 1650,12 que representa una estiramiento C=O característico de grupos cetónicos que se encuentra en la mayoría de las partes de la lignina. Finalmente a 1412,02 esta la banda de Vibraciones del esqueleto aromático combinado con deformación C-H en el plano (torsión C-H de grupos metoxilo).

La pasta de lignina obtenida molida y libre de sulfato de sodio se le hace un análisis de FT-IR (figura 3) y se compara con el espectro dado en la bibliografía y luego con el espectro tomado a la vainillina que se tiene en el almacén de reactivos de los laboratorios donde se hizo esta investigación (figura 4).

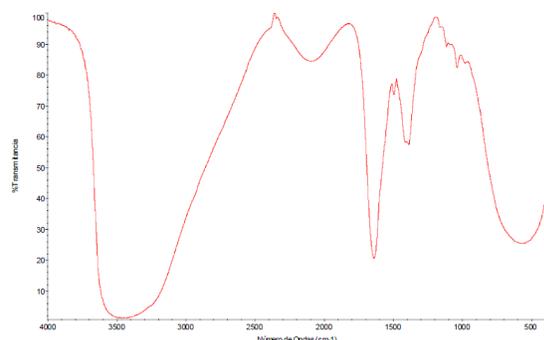


FIGURA 2. Espectro FT-IR del licor de lignina [5].

Una de las bandas más características de este espectro es la banda que hay a los 3411,58 la cual tiene una alta intensidad y se le atribuye a los grupos OH de la lignina; A 2929,40 se encuentra la banda de C-H que en su mayoría pertenecen a los grupos metoxilos del anillo base de las ligninas. En este caso la banda característica de los carbonilos que aparece a 1738-1709 no aparece debido a que el tamaño de la molécula permite que haya interacciones entre otros átomos los cuales tiene una mayor relevancia en el espectro haciendo que este no se vea tan definidamente y solo se

note como un hombro a 1719,88; La banda que aparece a 1638,14 se debe a vibraciones del esqueleto aromático C=C y a demás interacciones H-C=C-H. Las bandas ubicadas en la región entre los 1000 y 1200  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los enlaces C-O de metoxilos y de C-O-H.

En la figura 4 se muestra un espectro FTIR dado en la literatura. Se puede ver claramente que los picos más característicos se encuentran presentes en ambos espectros y como también el perfil del espectro tiene gran similitud, llevándonos a concluir que el producto final de este proceso si es lignina y presenta un bajo contenido de sulfato de sodio, subproducto de la reacción de recuperación.

Este comparativo nos muestra como los picos más representativos que se dan en la bibliografía están en el espectro experimental, pudiendo establecer que sí es lignina lo que se obtuvo al final del proceso.

La recuperación de la vainillina se realizo utilizando el siguiente diagrama de flujo [5].

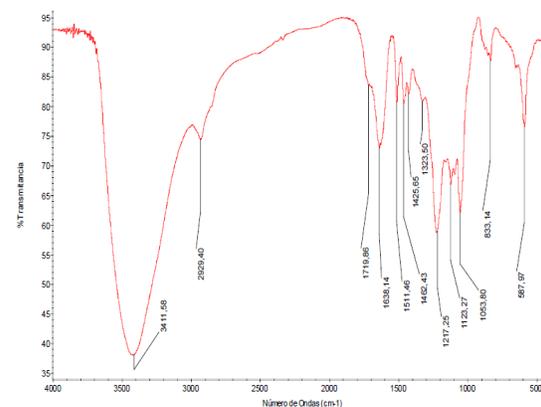
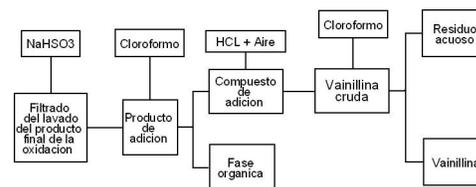


FIGURA 3. FT-IR Lignina experimental [5].

A continuación se muestran los resultados obtenidos de los análisis realizados a cada muestra pudiendo ratificar la presencia de vainillina en los dos tipos de muestra. Utilizando el análisis con el espectro FTIR se encuentran las concentraciones de las soluciones y así se determina el rendimiento total del proceso.

#### 4. ANÁLISIS FT-IR

Se realizo un comparativo entre la vainillina reactivo almacén, figura 4, y la experimental, figura 5, en donde

se puede ver la alta coincidencia con los picos más representativos y el perfil de la curva.

La muestra tiene una alta coincidencia con el estándar, a pesar de que se puedan ver corrimientos en las señales generados por hidratación de las muestras y poca intensidad en algunos picos debido a la relación KBr/muestra que posiblemente pudo estar muy baja.

Por lo demás se puede concluir que los cristales formados si pertenecen a la vainillina logrando así el cumplimiento de nuestro objetivo, el de obtener vainillina a partir de la lignina de la guadua.

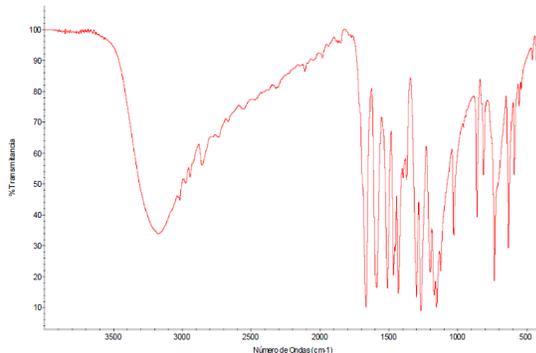


FIGURA 4. Vainillina estándar [5].

## 5. ANÁLISIS PUNTO DE FUSIÓN

La vainillina que se cristalizó tiene una diferencia de 10 °C comparada con la teórica lo que nos muestra un alto grado de impurezas y suciedades presentes en el medio. Para ello se debe recurrir a la técnica de cristalización para poder obtener unos cristales más puros.

Muestra	Punto de fusión °C
Vainillina RA	83
Vainillina Experimental	93

## 6. ANÁLISIS POR ESPECTROFOTOMETRÍA U-VIS

Antes de cuantificar el material procesado, se debe evaluar las longitudes de onda previas y corroborar con un estándar en una curva de calibración (estándar de vainillina).

Se prepararon 5 soluciones patrón de vainillina con unas concentraciones de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 y 1,0 mg-L. Se leyeron los estándares en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 308 nm, mostrando la tendencia lineal con un coeficiente de correlación de 0,9965 [5].

De esta técnica se determina que de 100 g de guadua se produjeron 6,36 mg de vainillina, y el rendimiento en general del proceso es del 0,0159 %.

En comparación con los rendimientos de otras obtenciones de vainillinas las cuales están entre el 0,1 % y 2,0 % [7] [8].

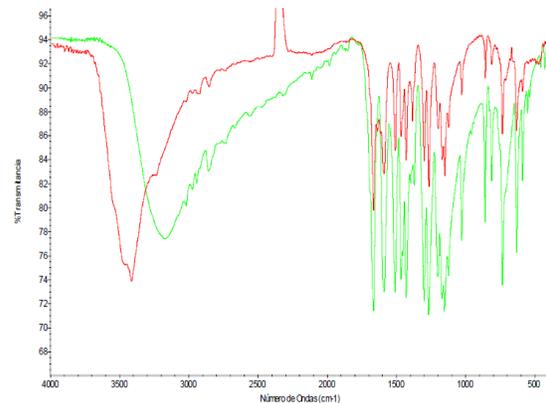


FIGURA 5. Comparación de la vainillina estándar (verde) y la vainillina obtenida (roja) [5].

## 7. ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADO A ESPECTROMETRÍA DE MASAS - GC/MS-

### Análisis de vainillina por GC/MS

Esta técnica utilizada nos corrobora la presencia de la vainillina en las soluciones. Se realizó un comparativo entre la vainillina reactivo almacén y las soluciones de vainillina obtenidas experimentalmente como se tiene en la figura 6.

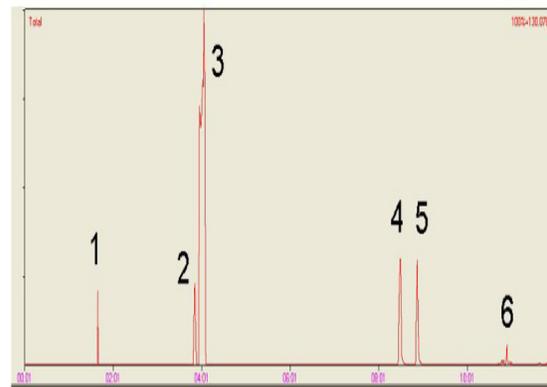


FIGURA 6. Análisis de cromatografía [5]

Los datos de la figura 6 son los siguientes:

- Pico 1: Corresponde a una señal típica del equipo, la activación del filamento.
- Pico 2 y Pico 3: Son señales características del solvente en el que se preparó la muestra, cloroformo.
- Pico 4: Atribuido a la vainillina la cual es uno de los compuestos de mayor presencia e importancia en la muestra.

- (d) Pico 5: Este pico corresponde a la isovainillina, un isómero producido por la fase estacionaria de la columna y tomado como un producto alterno
- (e) Pico 6: Es el más pequeño y corresponde a una impureza generada durante el proceso de la obtención de la vainillina.

Finalmente se encontró las concentraciones de las soluciones de vainillina y se estableció el promedio de vainillina producida que es de 0,7944 mg, para un rendimiento general de 0,0159 % de todo el proceso [7] [8].

## 8. CONCLUSIONES

- La lignina obtenida a partir de la deslignificación del material vegetal, que en este caso es la guadua *Angustifolia Kunt*, se extrajo satisfactoriamente.
- Se obtuvo vainillina a partir de la lignina que fue extraída de la guadua mediante una digestión básica en un reactor presurizado. Dicha vainillina fue analizada por varias técnicas instrumentales como espectroscopia FT-IR, cromatografía de gases acoplada a masas y espectrofotometría UV-Vis, a demás se comprobó una de sus propiedades físicas como el punto de fusión, el cual nos da otro punto de vista sobre la pureza de la vainillina.
- La obtención de la vainillina por degradación de la lignina contenida en la guadua *Angustifolia Kunt* es un proceso con un rendimiento aceptable dentro de la producción de vainillina por otros medios o desde otras matrices vegetales.
- Se pudo obtener la vainillina a partir de los subproductos generados en la degradación de la lignina contenida en la guadua *Angustifolia Kunt*, por métodos básicos de degradación y recuperación.

## 9. RECONOCIMIENTOS

El grupo de investigación QIDEA (Grupo Químico de Investigación y Desarrollo Ambiental) apoyó la realización de este trabajo a través del proyecto de investigación "Evaluación Electroquímica de Ligninas en Especies no Madereras" (proyecto No. 339 de la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad del Quindío) que forma parte de la línea de investigación "Electroquímica" de este grupo.

El trabajo se realizó en el laboratorio de investigación "Química Industrial" que el grupo tiene en los laboratorios de Química de la Universidad del Quindío, y en las Plantas Piloto de esta universidad.

## 10. BIBLIOGRAFÍA

[1] Perea, JJ, I Agr; Villegas, J, I Agr; Bahamon, Y, I Agr; Cortez, M, I Agr. "Evaluación y documentación de prácticas sobresalientes sobre el manejo de la cosecha y Maduración de la guadua en el departamento del Huila". Fundación para el desarrollo de la

ingeniería. Ministerio de agricultura y desarrollo rural. Programa nacional de transferencia de tecnología agropecuaria, 2003, Neiva, departamento del Huila, Colombia.

[2] Martínez Yepes, Pedro Nel, Guevara B., C.A., Rodríguez E., J.A., Rose P., Ch., Rios C., C.A., Restrepo V., H.O. "Procesos Celulósicos con Especies no Madereras". Editorial Elizcom, 2005, Armenia, Quindío, Colombia.

[3] Martínez Y., P. N. Villa Z., D. A.; García De O., J. J. "Ciencia y Tecnología de Hongos Comestibles". Editorial Elizcom, 2008, Armenia (Quindío), Colombia.

[4] Guerrero V., G. A. "Formulación de resinas fenol-formaldehído (pf) tipo resol con incorporación de ligninas obtenidas a partir de la cascarilla de arroz". Proyecto de grado, programa de Química, Universidad del Quindío, 2007, Colombia.

[5] Díaz T., P. C. "Obtención de Vainillina a Partir de los Subproductos Obtenidos en la Degradación de la Lignina Contenida en la Guadua, *Angustifolia Kunt*". Proyecto de grado, programa de Química, Facultad de Ciencias Básicas y Tecnologías, Universidad del Quindío, 2009, Colombia.

[6] Martínez Y., P. N., Guevara B., C.A., Rodríguez E., J.A., Rose P., Ch., Rios C., C.A., Restrepo V., H.O. "Diseño y construcción de un reactor para obtener celulosa a presiones altas". Revista de Investigaciones de la Universidad del Quindío, No. 14, pag. 113-119, 2004, Armenia, Quindío, Colombia.

[7] Dr. Asaff A. (2008). "De México al mundo, el sabor de la vainilla". Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo (CIAD A.C.). Hypatia, Revista de Divulgación Científico-Tecnológica del Estado de Morelos, Sonora, Hermosillo, México.

[8] Deseano D, Ramírez J, Cedeño L, Romero E. (1990). "Obtención de vainillina a partir de bagazo de caña de azúcar". Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ), 6 (2): 32-38. Departamento de Química, Facultad de Química, UNAM. México.