

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

## **FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA**

**ESTUDIO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE VAINILLINA A  
PARTIR DE LIGNINA MEDIANTE UN PROCESO ASISTIDO CON  
MICROONDAS**

**EFEECTO DEL TIEMPO SOBRE LA OBTENCIÓN DE VAINILLINA A  
PARTIR DE LIGNINA EN UN PROCESO ASISTIDO CON  
MICROONDAS**

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO  
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA  
AGROINDUSTRIAL**

**NINOSKA MIKAELA DÍAZ SÁNCHEZ**  
**diazninoska7@gmail.com**

**DIRECTOR: ING. MARCO VINICIO SINCHE SERRA, M.SC.**  
**marco.sinche@epn.edu.ec**

**DMQ, septiembre 2022**

## CERTIFICACIONES

Yo, NINOSKA MIKAELA DÍAZ SÁNCHEZ declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

*Ninoska Díaz*

---

**NINOSKA MIKAELA DÍAZ SÁNCHEZ**

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por NINOSKA MIKAELA DÍAZ SÁNCHEZ, bajo mi supervisión.

*Marco Sinche*

---

**ING. MARCO SINCHE SERRA, M.SC.  
DIRECTOR**

## **DECLARACIÓN DE AUTORÍA**

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el (los) producto(s) resultante(s) del mismo, son públicos y estarán a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

NINOSKA MIKAELA DÍAZ SÁNCHEZ

ING. MARCO VINICIO SINCHE SERRA, M.SC.

## **DEDICATORIA**

A mis padres, Heriberto y Mercedes.

## **AGRADECIMIENTO**

A mis padres por su amor, confianza y apoyo incondicional.

A mis hermanos Katherinne y Marcos.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

DECLARACIÓN DE AUTORÍA .....	II
DEDICATORIA .....	III
AGRADECIMIENTO .....	IV
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	V
RESUMEN.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO .....	1
1.1 Objetivo general.....	2
1.2 Objetivos específicos .....	2
1.3 Alcance .....	2
1.4 Marco teórico .....	3
1.4.1 Caña guadua .....	3
1.4.1.1 Morfología y composición interna .....	3
1.4.1.2 Principales usos .....	4
1.4.2 La industria papelera.....	4
1.4.3 Lignina .....	5
1.4.3.1 Estructura .....	6
1.4.3.2 Usos potenciales.....	7
1.4.4 Vainillina.....	7
1.4.4.1 Estructura .....	7
1.4.4.2 Métodos de extracción .....	8
1.4.5 Microondas .....	11
1.4.6 Cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) .....	12
2 METODOLOGÍA.....	14
2.1 Obtención de vainillina a partir de lignina sintética .....	14
2.1.1 Oxidación de lignina sintética.....	14
2.1.2 Acidificación de la muestra.....	14
2.1.3 Extracción de vainillina.....	14
2.1.4 Análisis por HPLC .....	15
2.1.5 Análisis estadístico de los resultados .....	15
2.2 Obtención de vainillina a partir de un licor negro obtenido mediante el proceso Kraft con caña guadua .....	15
2.2.1 Obtención de licor negro a partir de la caña guadua.....	15

2.2.2	Obtención de la pasta de lignina a partir del licor negro .....	16
2.2.3	Obtención de vainillina a partir de la pasta de lignina .....	16
3	RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	17
3.1	Identificación de vainillina en las muestras obtenidas .....	17
3.2	Efecto del tiempo de reacción en la obtención de vainillina .....	19
3.3	Obtención de vainillina a partir de un licor negro derivado de un proceso Kraft con bambú .....	22
3.4	Conclusiones .....	24
3.5	Recomendaciones .....	25
4.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	26
5	ANEXOS .....	30
	ANEXO I .....	30
	ANEXO II .....	36

## RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue estudiar el efecto del tiempo en la obtención de vainillina a partir de lignina, mediante un proceso realizado en un reactor de síntesis asistido con microondas. Para esto, se realizó la oxidación de lignina de grado técnico, con el uso de hidróxido de calcio e hidróxido de sodio. Se analizaron tres tiempos diferentes (1, 2 y 3 horas), cada uno con dos réplicas. El análisis de los resultados obtenidos se realizó mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), a partir de la cual se pudo determinar la concentración y el rendimiento de vainillina. Esta metodología también fue aplicada a la síntesis de lignina derivada de un proceso Kraft con caña guadua (bambú).

Luego del análisis estadístico de los resultados, se pudo concluir que el tiempo es un parámetro que influyó significativamente en la obtención de vainillina, y se alcanzó la mayor concentración de esta, a las 3 h de reacción. Esto puede deberse a que la molécula de lignina fue sometida a condiciones drásticas de pH y temperatura, por un mayor período de tiempo. Además, el uso de ondas electromagnéticas para el calentamiento de la mezcla de reacción pudo facilitar el fraccionamiento de la molécula de lignina y la oxidación de sus monómeros. Los rendimientos obtenidos en este proceso no fueron tan altos como los rendimientos reportados en trabajos similares, lo cual pudo deberse a varios factores como el agente oxidante utilizado, el control de la presión de operación y la volatilidad del solvente.

**PALABRAS CLAVE:** caña guadua, HPLC, lignina, microondas, vainillina, tiempo.

## ABSTRACT

The aim of this research was to study the effect of time in obtaining vanillin from lignin, through a process carried out in a microwave-assisted synthesis reactor. For this, the oxidation of technical grade lignin was carried out using calcium hydroxide and sodium hydroxide. Three different levels were analyzed (1, 2 and 3 hours), each with two replicates. The analysis of the resulting samples was carried out by high-performance liquid chromatography (HPLC), from which the concentration and yield of vanillin could be determined. This methodology was also applied to lignin derived from a Kraft process with guadua cane (bamboo).

After the statistical analysis of the results, it was possible to conclude that time is a parameter that significantly influenced on the obtaining of vanillin, and that the higher concentration was achieved after 3 h of reaction. The reason might be that the lignin molecule was subjected to drastic pH and temperature conditions for a longer period. In addition, electromagnetic waves were used to heat the reaction mix, which could facilitate the fractionation of the lignin molecule and the oxidation of its monomers. The yields obtained in this process were not as high as the yields reported in similar works, which could have been produced by several factors such as the oxidizing agent, the control of the operating pressure and the volatility of the solvent.

**KEYWORDS:** guadua cane, HPLC, lignin, microwave, vanillin, time.

# 1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO

La industria de papel utiliza como materia prima diferentes especies de plantas, entre las cuales se encuentran el pino, roble, eucalipto y la caña guadua. Estos son utilizados como materia prima en diferentes industrias, por su estructura, la cual está conformada por celulosa, hemicelulosa y lignina. Se suele aprovechar principalmente la celulosa y la hemicelulosa, mientras que la lignina es un subproducto poco deseado puesto que, al entrar en contacto con la luz se oxida y genera un color café amarillento en el papel (León y Fuentes, 2012). Por esta razón es separada y normalmente se la suele quemar para producir energía, lo cual es perjudicial para el medio ambiente porque se generan gases tóxicos y de efecto invernadero (Chávez y Domine, 2013, p. 24).

La lignina es un polímero que conforma la pared celular de todas las plantas vasculares, su función es la conducción de nutrientes a través del xilema y brindar soporte estructural a la planta (Lincoln y Zeiger, 2006, pp. 549-550). Esta molécula se encuentra unida covalentemente con la celulosa y la hemicelulosa, su estructura es compleja puesto que sus unidades estructurales no suelen ubicarse de manera regular y esto depende principalmente de la especie, origen y métodos de extracción. Este polímero está constituido por unidades fenilpropanomonoméricas, los cuales son el alcohol p-cumálico, el alcohol coniferílico y el alcohol sinapílico. Los monómeros que conforman a la lignina tienen gran importancia en la industria petroquímica y alimenticia porque, dependiendo del proceso de extracción permiten obtener cresoles, catecoles, acetileno, etileno y vainillina. Algunos de estos compuestos también pueden ser extraídos del petróleo; sin embargo, al utilizar la lignina como fuente de materia prima se reduce la dependencia del petróleo (Chávez y Domine, 2013, pp. 17-18).

La vainillina es una molécula que puede ser obtenida a partir de la lignina y es la responsable del sabor a vainilla, ha sido ampliamente utilizada en la industria alimenticia como saborizante y últimamente se ha estudiado su potencial como conservante; en cosmética se la utiliza para perfumería y en farmacéutica como precursor químico. Naturalmente, se la puede extraer de la vaina de la orquídea vainilla; sin embargo, los procesos de extracción son demasiado costosos, debido a los bajos rendimientos, y no logran cubrir los requerimientos del mercado, por lo cual se ha estudiado la posibilidad de obtener esta molécula de manera sintética (Shakeri, Maghsodlou y Ghasemian, 2013). Hoy en día el 85% de vainillina que se encuentra en el mercado es producida a partir del guayacol, el cual es un compuesto orgánico que puede ser obtenido de manera natural a

partir del guayacán (*Guaiacum officinale*) o también a partir de benceno y propileno, siendo este último el método más utilizado, pero depende de la industria petroquímica (Montañez, 2020, pp. 15-16). Otro método que puede ser utilizado para la obtención de vainillina, es la oxidación controlada de lignina, dado que se utiliza un subproducto de la industria del papel, resulta ser un método sostenible y ecoamigable (Araújo, Grande y Rodríguez, 2010, p. 1).

En el presente proyecto se propone estudiar el efecto del tiempo en la obtención de vainillina a partir de lignina, a través de un proceso que será llevado a cabo en un reactor de síntesis asistido con microondas; la temperatura empleada será de 170 °C y se analizarán los resultados obtenidos con tres tiempos distintos. Se realizarán dos repeticiones para cada tiempo y se analizará en que tiempo se obtiene el mayor rendimiento de vainillina.

## **1.1 Objetivo general**

- Estudiar el efecto del tiempo sobre la obtención de vainillina a partir de lignina mediante un proceso asistido con microondas.

## **1.2 Objetivos específicos**

1. Definir un proceso base para la obtención de vainillina a partir de lignina en un reactor de síntesis asistida con microondas.
2. Determinar el tiempo con el cual se consigue mayor rendimiento en la obtención de vainillina.
3. Aplicar el tratamiento seleccionado para la obtención de vainillina a partir de un licor negro obtenido mediante el proceso Kraft con bambú.

## **1.3 Alcance**

Se determinará el efecto del tiempo en la obtención de vainillina, mediante un proceso en un reactor de síntesis asistido con microondas. Se analizarán tres tiempos diferentes con dos repeticiones cada uno (n=3), estos tiempos serán de 1, 2 y 3 h. Para esto, se aplicará la metodología descrita por Moya et al. (1995), en la cual se utiliza hidróxido de sodio

(NaOH), hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) y lignina. Las muestras serán sometidas a 170 °C durante los tiempos antes mencionados en el reactor, luego se realizará la acidificación y extracción líquido-líquido con ácido clorhídrico (HCl) 6N y cloroformo, respectivamente. Con el fin de cuantificar la cantidad de vainillina extraída, se utilizará cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), según la metodología descrita por (Siti, Suharso y Buchari, 2004)

El proceso antes descrito es un diseño completamente aleatorio (DCA), en el cual se presenta como variable de diseño el tiempo y como respuesta la cantidad de vainillina producida. Para el análisis estadístico de los resultados obtenidos se utilizará el programa Statgraphics Centurion XVIII, mediante un ANOVA y una prueba de rangos múltiples con el método de Fisher o LSD, con el 95 % de confianza.

Finalmente, luego de identificar el tratamiento con el que se alcanza el mayor rendimiento, se aplicará el mismo a la producción de vainillina a partir de la lignina extraída de astillas de bambú. Para la obtención de la lignina se empleará la metodología descrita por Martínez, Rodríguez y Díaz (2011).

## **1.4 Marco teórico**

### **1.4.1 Caña guadua**

La caña guadua (*Guadua angustifolia* K) es una gramínea perteneciente a la familia de las Poaceae, es originaria de América del sur, específicamente de Ecuador, Perú y Colombia, se caracteriza por ser una planta alta, leñosa, perenne y con buena capacidad de regeneración. Este bambú puede crecer entre los 0 y 1 500 msnm en zonas tropicales y húmedas (Arias, Saile, Moreno y Capera, 2004, p. 32). En Ecuador se los puede encontrar de manera natural junto a orillas de ríos, aunque también existen cultivos de este bambú, los cuales se encuentran principalmente en las provincias de El Oro, Guayas, Los Ríos, Manabí, Santo Domingo y Pichincha (Balseca, Solórzano y Bustamante, 2017, p. 582).

#### **1.4.1.1 Morfología y composición interna**

Morfológicamente, está compuesta por las siguientes partes: rizoma que es la estructura de soporte de la planta y está conformada por; cuello, yemas y raíces adventicias las

cuales permiten la absorción de agua y nutrientes; culmo o tallo el cual constituye la parte aérea de la planta, es cilíndrico con partes internas huecas que están divididos por diferentes nudos y entrenudos; yemas, estas se localizan en cada nudo y pueden tener funciones tanto vegetativas como reproductivas, además permiten la formación de ramas y follaje; hojas caulinares, las cuales pueden ser tenaces o frágiles; inflorescencia que es en forma de raquis; y no se ha podido observar frutos debido a su esporádica floración (Arias, Saile, Moreno y Capera, 2004, pp. 20-29).

**Tabla 1.** Composición química del bambú

<b>Componente</b>	<b>Celulosa</b>	<b>Hemicelulosa</b>	<b>Lignina</b>	<b>Pectina</b>	<b>Otros</b>
<b>Porcentaje</b>	48,2-73,8	12,5-73,3	10,2-21,4	0,37	2,37

Tomado de: (Quintero et al., 2019, p. 158)

Los culmos del bambú están formados principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, polímeros que se encuentran unidos covalentemente y que forman la pared celular; además, este bambú contiene otros compuestos como resinas, ceras, taninos, alcoholes, grasas, gomas y pectina, que se encuentran en menor proporción (Chiluiza y Hernández, 2009). La composición química del bambú se muestra en la Tabla 1.

#### **1.4.1.2 Principales usos**

La parte que más se utiliza de la caña guadua es el culmo y dependerá del estado de madurez que presente para su aprovechamiento. En algunos países asiáticos los brotes son utilizados para la preparación de encurtidos, bebidas y fermentos. En América Latina, los culmos jóvenes se usan para la fabricación de artesanías y los culmos maduros son utilizados por la industria de la construcción, en donde se han convertido en un material muy cotizado para la elaboración de viviendas, pisos y artesanías. En la industria textil, el bambú se utiliza para la producción de telas con propiedades antimicrobianas; y en la industria papelera puede ser utilizada para la elaboración de papel o también para extraer compuestos orgánicos de interés industrial (Arias, Saile, Moreno y Capera, 2004, pp. 22-23).

#### **1.4.2 La industria papelera**

El biopolímero básico para la elaboración del papel es la celulosa y la principal fuente de esta macromolécula es la pared celular de las plantas; por ello, la industria de papel suele

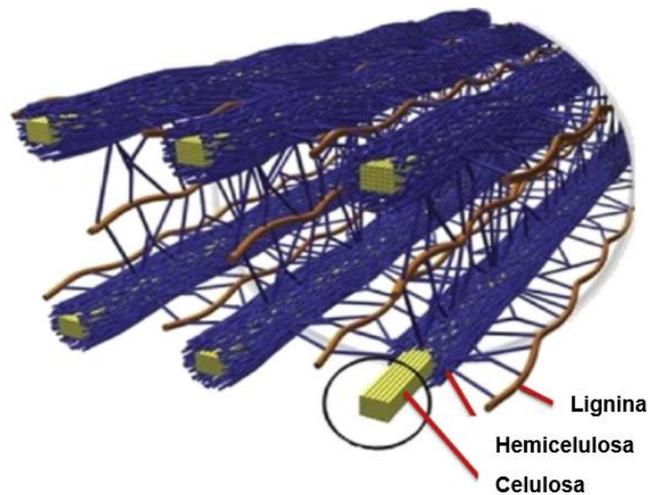
utilizar como materia prima diferentes especies de árboles entre los cuales se encuentran el eucalipto, pino y algunos arbustos, los cuales se caracterizan por tener fibras maderables cortas y largas (Popo Amu, 2015, p. 88). Sin embargo, no solo los árboles pueden ser utilizados como fuente de celulosa, ya que esta macromolécula se puede encontrar en diferentes pastos, bambúes, cañamos, arbustos y subproductos agroindustriales como cáscaras de piña, banano y fibra de coco (Chiluiza y Hernández, 2009, p. 49).

Un paso intermedio en la fabricación de papel es la elaboración de la pulpa de celulosa, la cual puede ser obtenida mediante diferentes procesos mecánicos, químicos y semiquímicos, estos tienen como objetivo separar la celulosa de la lignina (Chiluiza y Hernández, 2009, p. 54). La lignina es un compuesto de desecho en esta industria, puesto que, al entrar en contacto con la luz, se oxida y genera un color café amarillento en el papel, lo cual es indeseado (León y Fuentes, 2012, p. 3).

La principal industria que permite la obtención de lignina es la papelera. Según estudios realizados por el Instituto Internacional de Lignina, se producen alrededor de 40 a 50 millones de toneladas de lignina y solamente el 1,5 % de esta es aprovechada para la obtención de productos de interés industrial (Hamidreza y Fan, 2013, p. 2). El otro 98,5 % es desechado o quemado para producir energía; este último uso que se le da a este subproducto, es nocivo y peligroso para el medio ambiente, puesto que se generan gases tóxicos y de efecto invernadero (Chávez y Domine, 2013, pp. 24).

### **1.4.3 Lignina**

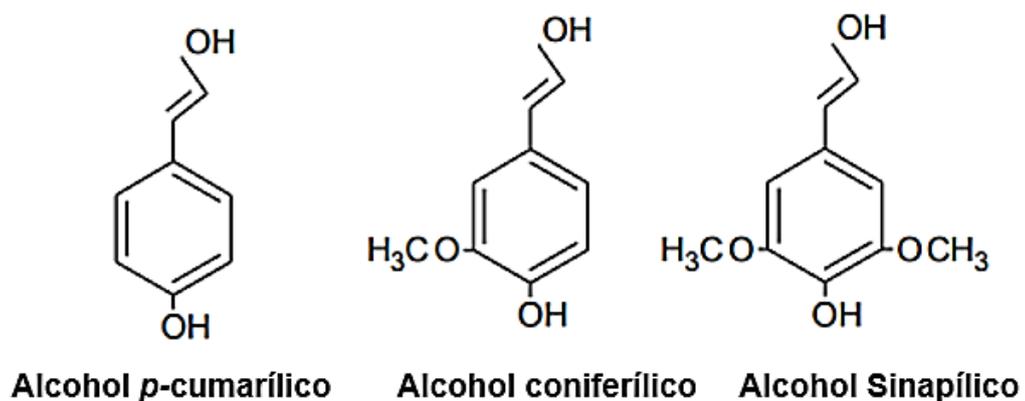
La lignina es uno de los polímeros más abundantes en el planeta, puesto que se encuentra de manera natural en la pared celular de las plantas. Esta molécula se encuentra unida a la celulosa y hemicelulosa mediante enlaces covalentes y puentes de hidrógeno (Chiluiza y Hernández, 2009). Presenta diferentes funciones dentro de la planta, las cuales incluyen la conducción de agua y nutrientes a través del xilema, la protección de la planta en caso de contaminación por patógenos, el fortalecimiento de tallos y tejidos vasculares, y la provisión de rigidez y soporte (Taiz y Eduardo, 2006, pp. 549-550). En la Figura 1 se muestra la ubicación de los tres polímeros principales que forman la pared celular de las plantas.



**Figura 1.** Ubicación de la celulosa, hemicelulosa y lignina dentro de la pared celular (Hamidreza y Fan, 2013, p. 3)

### 1.4.3.1 Estructura

La lignina es un polímero hidrófobo, con alto peso molecular y de estructura compleja, que se encuentra formado por unidades fenilpropanomonoméricas; las principales unidades son el alcohol *p*-cumarílico, el alcohol coniferílico y el alcohol sinapílico. Estas unidades se encuentran ubicadas de manera irregular y su ubicación dependerá de la especie, origen y métodos de extracción (Chávez y Domine, 2013, p. 17). En la Figura 2 se muestra la estructura molecular de las unidades fenilpropanomonoméricas.



**Figura 2.** Estructura molecular de los monómeros que conforman a la lignina (Núñez, 2008, p. 66)

El principal monómero que se encuentra en el bambú es el alcohol coniferílico, mientras que en maderas duras como el roble, las principales unidades que conforman la lignina son los alcoholes coniferílico y sinapílico (Chávez y Domine, 2013, p. 18); estos monolignoles presentan características aromáticas y pueden estar unidos a una gran variedad de enlaces éter y carbono-carbono, es más, del 40 al 60 % de enlaces que forman la estructura de la lignina, son enlaces éter (Hamidreza y Fan, 2013, p. 2).

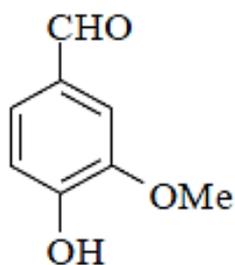
#### 1.4.3.2 Usos potenciales

La lignina es un recurso renovable que puede ser obtenido como subproducto de la industria papelera, por lo que es importante su uso como materia prima para la elaboración de productos de interés industrial (Chávez y Domine, 2013). Algunos de los productos que se pueden obtener a partir de este polímero son: hidrocarburos, etileno, fenoles, catecoles, fibra de carbono y vainillina (Holladay, Bozell, White y Johson, 2007).

#### 1.4.4 Vainillina

##### 1.4.4.1 Estructura

La vainillina es un compuesto orgánico cuya estructura química incluye un benceno, el cual es un anillo aromático de seis átomos de carbono; este anillo se encuentra unido a tres grupos funcionales: un grupo aldehído, un metoxilo y un hidroxilo. El nombre IUPAC de este compuesto es 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (Bravo, Gómez y Bonilla, 2020, p. 27). En la Figura 3 se muestra la estructura molecular de la vainillina.



**Figura 3.** Estructura molecular de la vainillina  
(Bravo, Gómez y Bonilla, 2020, p. 27)

#### 1.4.4.2 Métodos de extracción

- **Producción de vainillina a partir de la vainilla**

La principal fuente que permite la extracción de vainillina es la orquídea vainilla (*Vainilla planifolia*). Los primeros usos que se reportan de la vainilla datan de los años 1427 a 1440, durante la conquista del imperio Totonaca, en donde se extraía vainillina con diferentes propósitos medicinales (Bravo, Gómez y Bonilla, 2020).

Hoy en día se ha reducido este método de extracción debido a algunos factores; por ejemplo, esta orquídea tiene un bajo porcentaje de autopolinización, lo cual conlleva a realizar polinizaciones manuales, las cuales son costosas y demoradas; además, una vez que se ha realizado la polinización, se necesita de ocho a nueve meses para que los frutos puedan ser cosechados (Bravo, Gómez y Bonilla, 2020).

Otra de las desventajas más importantes que se tienen con este proceso, son los bajos rendimientos, por ello es que su extracción solo cubre el 0,2 % de los requerimientos del mercado. En consecuencia, se han estudiado otros métodos de extracción que permitan obtener un mayor rendimiento (Shakeri, Maghsodlou y Ghasemian, 2013, p. 1).

- **Producción de vainillina a partir del guayacol**

Para llevar a cabo este método de extracción se puede partir desde compuestos fenólicos o desde el guayacol. Para el primer caso, se hace reaccionar un compuesto fenólico con peróxido de hidrógeno en un medio ácido; esto permitirá la formación de catecol. Una vez formado este compuesto, es necesario generar el guayacol, lo cual es posible mediante la metoxilación del catecol. Finalmente, se realiza una condensación aldólica y oxidación del guayacol en presencia de ácido glioxílico y ácido mandélico, respectivamente, para así obtener como producto final vainillina (Solvay, 2014).

- **Producción de vainillina por el método ONCB**

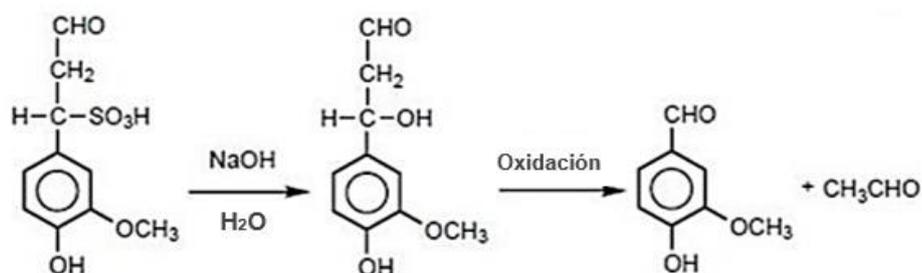
El proceso denominado orto-nitro-cloro-benceno, de ahí sus siglas, utiliza como materia prima benceno, compuesto derivado del petróleo. Como primer paso se tiene la cloración y nitrificación del benceno en medios ácidos, para obtener un compuesto con disposición orto, el cual pasa por un proceso de metoxilación para sustituir el cloro, de reducción del

grupo nitro para formar orto anisidina y de diazotación, que permite producir un compuesto metoxi fenólico (guayacol), el cual, mediante una condensación aldólica, genera vainillina (Bravo, Gómez y Bonilla, 2020, p. 28).

Este proceso es muy utilizado a nivel industrial; alrededor del 90 % de la vainillina que se encuentra en el mercado es obtenido mediante derivados del benceno (Bravo, Gómez y Bonilla, 2020, p. 28). Sin embargo, hoy en día se tiene como objetivo disminuir el uso de compuestos generados a partir del petróleo y buscar fuentes más sostenibles y eco amigables, como por ejemplo el uso de subproductos agroindustriales.

- **Oxidación de lignina para producir vainillina**

Es un proceso que involucra el uso de lignina Kraft, que es un subproducto de la industria del papel. Para producir vainillina a partir de lignina es necesario un proceso de oxidación que se da en condiciones alcalinas, a altas temperaturas y presiones; estas condiciones permiten dividir la molécula de lignina en fragmentos más pequeños que puedan ser oxidados para la obtención de vainillina. Estas divisiones se pueden llevar a cabo mediante la ruptura de enlaces éter y de enlaces carbono – carbono, las cuales pueden permitir la formación de radicales fenoxilo, meturo de quinona, alcohol coniferílico y, finalmente, de vainillina, la cual se produce mediante la división retroaldólica del grupo aldehído (Borgees da Silva, y otros, 2009, p. 1 279). En la Figura 4, se muestra un esquema de la reacción de oxidación de la lignina.



**Figura 4.** Esquema de la reacción de oxidación de la lignina para la obtención de vainillina

(Vásquez, 2018, p. 38)

Al ser la lignina una molécula muy compleja, es difícil establecer un solo mecanismo de reacción, puesto que la oxidación de la lignina en presencia de oxígeno está relacionada con hidrólisis alcalinas y la producción de otros aldehídos aromáticos, los cuales son productos intermedios que pueden reaccionar con la vainillina y generar su degradación (Borgees da Silva et al., 2009, p. 1 279). Por tal razón se ha estudiado la posibilidad de utilizar otros agentes oxidantes como por ejemplo el hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), sulfato de cobre (II) ( $\text{CuSO}_4$ ) y nitrobenzeno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ), y se ha tenido como resultado que el hidróxido de calcio es el mejor agente oxidante en comparación con el sulfato de cobre y el nitrobenzeno, los cuales requieren de procesos de purificación complejos que limitan su uso (Moya, Durán, Sibaja y Vega, 1995, p. 29).

Para este proceso se pueden utilizar diferentes fuentes de calor, como por ejemplo reactores, o también se pueden realizar síntesis asistidas con microondas, las cuales permiten alcanzar altas temperaturas y presiones que son requisitos indispensables para la obtención de vainillina. Luego de la obtención de la vainillina se pueden realizar varios métodos analíticos que permiten conocer el rendimiento del proceso, como, por ejemplo; cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) (Moya, Durán, Sibaja y Vega, 1995, p. 28).

Una de las ventajas de este método de producción de vainillina, es que es un método sostenible, puesto que utiliza subproductos de la industria papelera, lo cual ayuda a reducir la generación de desechos y permite darle un valor agregado a un subproducto que, por sus características de alta alcalinidad, es utilizado para la producción de energía, lo cual genera gases tóxicos y de efecto invernadero (Araújo, Grande y Rodrigues, 2010, p. 1).

- **Principales usos**

El principal uso que tiene este compuesto orgánico es como aditivo en la industria alimentaria, ya que ha sido ampliamente utilizado para darle sabor y aroma a diferentes alimentos; además, se ha estudiado su potencial como conservante, antioxidante y como agente antiinflamatorio (Shakeri, Maghsodlou y Ghasemian, 2013, p. 1). Otros usos que se dan a este compuesto son en la industria farmacéutica como precursor químico y, debido al aroma característico que presenta, también es utilizado en perfumería, cosmética y en la elaboración de productos de limpieza (Shakeri, Maghsodlou y Ghasemian, 2013, p. 1)

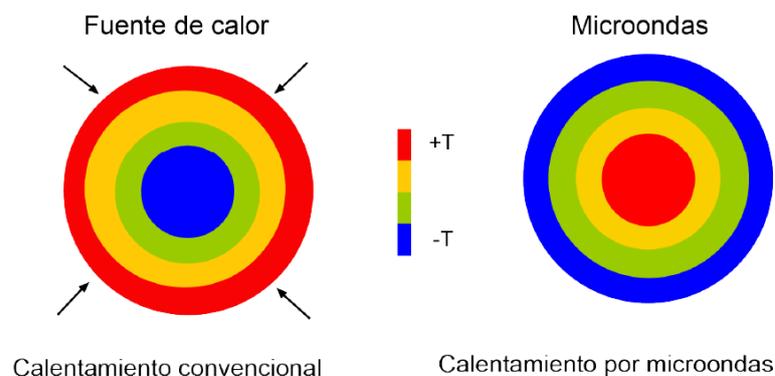
### 1.4.5 Microondas

Es un tipo de radiación no ionizante que presenta un campo eléctrico y magnético con disposición perpendicular entre sí; se caracteriza por transmitir energía en forma de ondas que se propagan a través del espacio. La velocidad de propagación está dada por el producto obtenido entre la longitud de onda y la frecuencia, las cuales dependen de la composición del medio y de la fuente, respectivamente (Menéndez y Moreno, 2017, p. 4).

Para el calentamiento por microondas se suele utilizar frecuencias entre los 0,3 y los 300 GHz, lo que permite que la onda tenga movimientos sinusoidales, es decir, que cambie de polaridad (Salomón et al., 2013, p. 19). Las moléculas polares y con cargas, al someterse a radiaciones electromagnéticas, suelen acoplarse a la polaridad del campo eléctrico, generando vibraciones y rotaciones que producen calor; este proceso se conoce como calentamiento por polarización dipolar, en el caso de moléculas polares, y conducción iónica, en sustancias iónicas (Menéndez y Moreno, 2017, p. 5).

Uno de los aspectos en los cuales se diferencia este método de calentamiento de los métodos tradicionales, es que transmite energía directamente a las moléculas que son capaces de interactuar con las microondas, por lo tanto, el calentamiento se produce desde el interior del cuerpo hacia el exterior; además, no se produce un gradiente de temperatura, el cual es muy común en otros mecanismos de calentamiento.

En la Figura 5 se muestran las diferencias entre el calentamiento por microondas y el calentamiento convencional.



**Figura 5.** Diferencias entre calentamiento convencional y microondas  
(Menéndez y Moreno, 2017, p. 7)

- **Síntesis asistida por microondas**

Este proceso consiste en calentar el disolvente que contiene a la matriz que permitirá extraer el componente de interés. Los dipolos presentes en el medio rotan para alinearse a la polaridad del campo eléctrico generando fricción y por lo tanto el aumento de la temperatura; esto permite que la matriz se fracture y el disolvente llegue al compuesto de interés con mayor facilidad. Es importante conocer la interacción de los componentes en la muestra con la radiación electromagnética, ya que si la matriz contiene compuestos polares puede calentarse primero y los compuestos de interés se solubilizarían en un medio frío, lo cual podría ser perjudicial (Menéndez y Moreno, 2017, pp. 267-268).

Este método de extracción tiene ventajas como, necesitar menos tiempo de operación, tener alta reproducibilidad, requerir menores volúmenes de muestra y ser más amigables con el ambiente, ya que se reduce el consumo de energía (Menéndez y Moreno, 2017, p. 269).

#### **1.4.6 Cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC)**

Es un método analítico ampliamente utilizado a nivel mundial en análisis de alimentos, química analítica y medicina, que permite la división y análisis de componentes químicos que se encuentran en una mezcla compleja (Suarez y Morales, 2018, p. 2). Esta técnica consiste en hacer bombear una solución a través de una tubería capilar de volumen conocido, la cual presenta una fase estacionaria que puede ser líquida o sólida (porosa) y una fase móvil; esta última fase tiene como función arrastrar la mezcla a analizar a través de la fase estacionaria (Zumbado Fernández, 2021, p. 207).

La separación de los componentes se realiza en función de su afinidad con la fase móvil y estacionaria. Las principales fuerzas que actúan en esta etapa son; fuerzas de dispersión, interacciones dipolo – dipolo, presencia de puentes de hidrógeno, interacciones dieléctricas y electrostáticas (Suarez y Morales, 2018, p. 2). Mientras mayor sea la afinidad de los componentes con la fase estacionaria, su velocidad de flujo disminuirá y los componentes con menor afinidad fluirán a mayor velocidad (Suarez y Morales, 2018, p. 2). La columna en la cual se realiza la separación de componentes se encuentra conectada a un detector, el cual genera una señal transmitida a un potenciómetro y forma el cromatograma esperado (Zumbado Fernández, 2021, pp. 207-208).

Se debe tomar en cuenta que se utilizan altas presiones y la separación de componentes estará definida por el tamaño de partícula y afinidad de los componentes con las fases. Este método de análisis no destructivo presenta un amplio rango de aplicabilidad, es fácil de manejar, y presenta alta reproducibilidad y precisión en los resultados obtenidos (Suarez y Morales, 2018, p. 2).

## **Principales componentes de la HPLC**

- **Fase móvil**

Esta fase puede estar formada por un solvente o solución; el uso de esta fase dependerá de la muestra a analizar y de la compatibilidad que presente con el detector. Debido a esto, entre las propiedades físicas que se deben tomar en cuenta a la hora de seleccionar la fase móvil se encuentran: el índice de refracción en caso de trabajar con un refractómetro como detector, la absorción ultravioleta al trabajar con un espectrofotómetro UV, la viscosidad, que es determinante en el flujo de la fase móvil, y la polaridad (Zumbado Fernández, 2021, p. 209).

- **Fase estacionaria**

Esta fase permite la separación de componentes y está formada por geles porosos que se encuentran pegados a las paredes internas de la columna. En la actualidad existen diferentes geles que pueden ser utilizados, por ejemplo; geles inorgánicos como el de sílice, gel de sílice modificado y los geles formados a partir de material polimérico. Uno de los factores que se deben tomar en cuenta para su elección, es el tamaño de partícula, puesto que, mientras menor sea este, más eficiente será el proceso (Zumbado Fernández, 2021, p. 219).

- **Detectores**

Los detectores son los instrumentos que recibirán la muestra a la salida de la columna y generarán el cromatograma. Los detectores que pueden ser utilizados son: refractómetro, espectrofotómetro UV, detector electroquímico, de fluorescencia y de conductividad (Zumbado Fernández, 2021, p. 207).

## **2 METODOLOGÍA**

La metodología utilizada para la obtención de vainillina a partir de lignina fue la descrita por Moya et al. (1995) y Martínez et al. (2011). El trabajo experimental realizado fue de un diseño completamente aleatorio (DCA); la variable de diseño fue el tiempo, el cual se evaluó en niveles de 1, 2 y 3 horas, en cada caso con dos réplicas (n=3), y la variable de respuesta fue la concentración de vainillina obtenida.

### **2.1 Obtención de vainillina a partir de lignina sintética**

#### **2.1.1 Oxidación de lignina sintética**

Para la preparación de la muestra, se pesaron 0,5 g de lignina Kraft, marca Sigma Aldrich, en una balanza analítica (marca Denver Instrument, precisión 0,1 mg). La lignina fue disuelta en 10 mL (NaOH) 0,5 M y se agitó la muestra durante 5 min en una plancha de agitación VWR y, luego de este tiempo, se colocaron 0,5 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Una vez que se obtuvo una mezcla homogénea, se calentó a 170 °C durante 1 h, en un reactor asistido con microondas (Biotage). Se siguió la misma metodología para los siguientes tratamientos, en los cuales se varió únicamente el tiempo de reacción.

#### **2.1.2 Acidificación de la muestra**

Luego del proceso de oxidación, se dejó enfriar la muestra hasta llegar a temperatura ambiente (19 °C, aproximadamente), se procedió a acidificar con ácido clorhídrico (HCl) 6 N, hasta obtener un pH igual a 2. El control del pH se realizó con el uso de un potenciómetro Hanna Instrument Hi-3220.

#### **2.1.3 Extracción de vainillina**

Luego de acidificar la muestra, se procedió a realizar una extracción líquido-líquido con cloroformo; se realizaron 4 extracciones con 20 mL del solvente orgánico, cada 10 min y con ayuda de un embudo de decantación de 100 mL. A continuación, se procedió a retirar, almacenar y sellar el recipiente con la fase orgánica para su posterior análisis.

#### **2.1.4 Análisis por HPLC**

Para el análisis de los resultados obtenidos, se utilizó cromatografía líquida de alto rendimiento, según la metodología descrita por Siti et al. (2004) y Bravo et al. (2020). Se utilizó como fase estacionaria una columna C18 y como fase móvil una solución de ácido fórmico al 0,1 % (v/v) y metanol HPLC en una proporción 30:70. La temperatura de las muestras fue de 40 °C, con un flujo de 1 mL/min y la longitud de onda utilizada para el detector fue de 280 nm. El equipo utilizado para este análisis fue un cromatógrafo marca Agilent Technologies 1120 Compact LC.

Para cuantificar el material sintetizado se elaboró una curva de calibración, para lo cual se disolvieron 0,03 g de vainillina (Sigma Aldrich Chemie) en 100 mL de metanol grado HPLC, para obtener una solución madre de vainillina de 300 ppm. A partir de esta, se prepararon doce soluciones diluciones cuyas concentraciones fueron de 20, 24, 28, 32, 36, 40, 44, 48, 52, 56, 60 y 64 ppm. Una vez obtenidos los resultados de cromatografía, se realizó una regresión lineal para obtener la ecuación de la recta y el coeficiente de determinación  $R^2$ .

#### **2.1.5 Análisis estadístico de los resultados**

Se realizó un análisis estadístico con el objetivo de seleccionar el tiempo con el cual se logró obtener la mayor concentración de vainillina. Para esto se utilizó el programa Statgraphics Centurion XVIII, en el cual se realizó un análisis de varianza (ANOVA), seguido de una prueba de rangos múltiples y con el método de Fisher o LSD, con un nivel de confianza del 95 %.

### **2.2 Obtención de vainillina a partir de un licor negro obtenido mediante el proceso Kraft con caña guadua**

#### **2.2.1 Obtención de licor negro a partir de la caña guadua**

El proceso de digestión se realizó en un reactor batch, marca M/K Systems de 2 L de capacidad, en el cual se colocaron 100 g de astillas de caña guadua de 1 cm de longitud, con 2 L de una solución 1,06 M de NaOH. Se acondicionó la muestra por 12 min a 90 °C, luego, se realizó el proceso de deslignificación a 160 °C durante 1 h. Una vez transcurrido

este tiempo, se dejó enfriar la muestra y se procedió a separar la pasta de celulosa contenida en la canastilla metálica, del licor negro sobrante. Este proceso fue realizado en el Laboratorio de Pulpa y Papel de la Escuela Politécnica Nacional.

### **2.2.2 Obtención de la pasta de lignina a partir del licor negro**

El licor negro obtenido a partir del proceso Kraft fue acidificado con una solución 2N de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), hasta obtener un pH final igual a 2. La lignina presente en la muestra precipitó y fue separada con el uso de papel filtro, para obtener una pasta de lignina, la cual fue lavada por tres ocasiones con agua destilada a 30 °C. Finalmente la pasta resultante fue pesada y envasada para su posterior uso.

### **2.2.3 Obtención de vainillina a partir de la pasta de lignina**

Para la obtención de vainillina a partir de la pasta de lignina, se siguió la misma metodología descrita anteriormente, con el tiempo de reacción seleccionado luego del análisis estadístico. Se realizó una réplica ( $n=2$ ) y las muestras obtenidas fueron analizadas mediante cromatografía líquida de alto rendimiento.

### **3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

#### **3.1 Identificación de vainillina en las muestras obtenidas**

Los extractos de vainillina generados luego de aplicar la metodología antes descrita, fueron soluciones líquidas, homogéneas y de color amarillo claro. El olor que predominaba en las muestras obtenidas, fue un olor dulce y agradable, esto pudo deberse tanto a la presencia de vainillina, como también a la presencia del cloroformo, el cual presenta este olor característico y se encontraba en mayor porcentaje en las muestras obtenidas (ATSDR, 1997).

El análisis de las muestras obtenidas se realizó a través de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). Para la construcción de la curva de calibración se analizaron doce diluciones de vainillina a partir de una solución estándar; esto permitió determinar el tiempo de retención ( $t_R$ ), el cual corresponde al tiempo transcurrido entre la inyección de la muestra, hasta la elución de la concentración máxima del componente a analizar (Volonté y Quiroga, 2013, p. 83). Para la vainillina este tiempo fue en promedio de 1,7162 min, el cromatograma para cada una de las soluciones estándar se muestra en el Anexo 1.

Al analizar los cromatogramas obtenidos para cada uno de los tratamientos analizados, se pudo verificar la presencia de vainillina, puesto que, en el tiempo antes mencionado, se observaron picos simétricos, con crestas bien definidas y que no se superpusieron entre sí. En la base de los picos obtenidos, se muestran otras señales con menor altura, lo cual puede ser producido por la presencia de otros compuestos generados durante la oxidación de la lignina, pero que se encuentran en menor proporción.

Los cromatogramas obtenidos para los tratamientos de 1, 2 y 3 h de oxidación, en el reactor de síntesis asistido con microondas, se muestran en la Figura 6, 7 y 8.

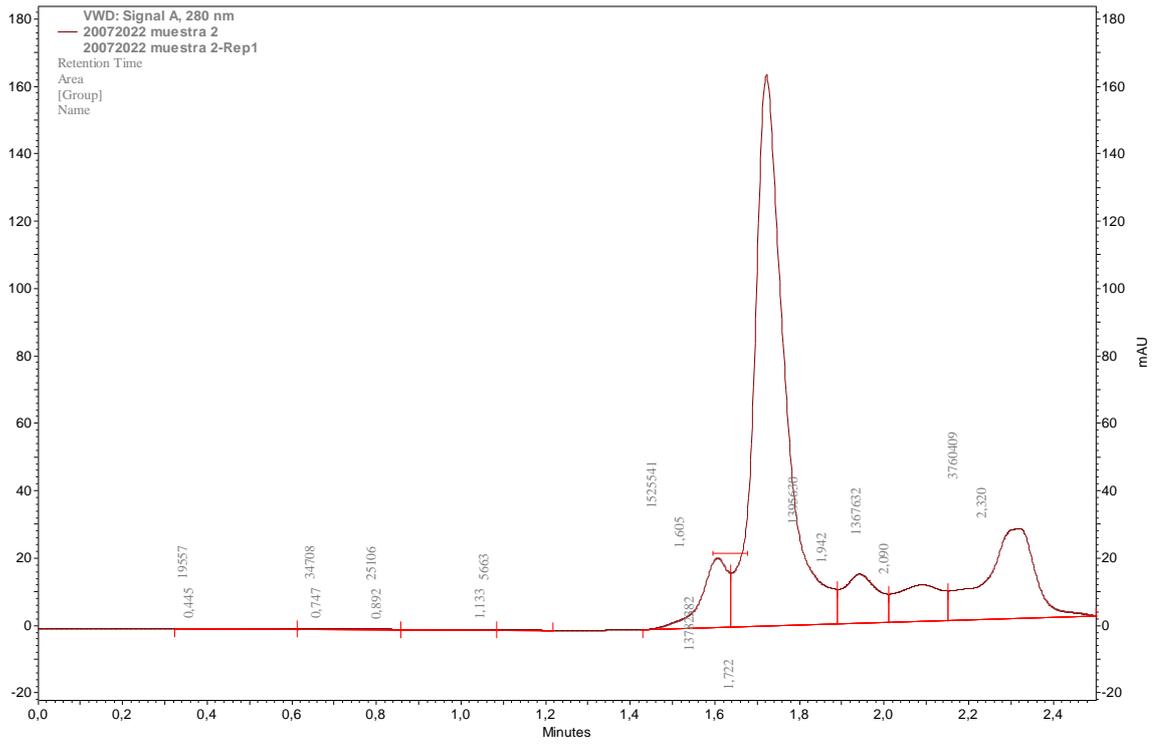


Figura 6. Cromatograma obtenido en el tratamiento de 1 h a 170 °C

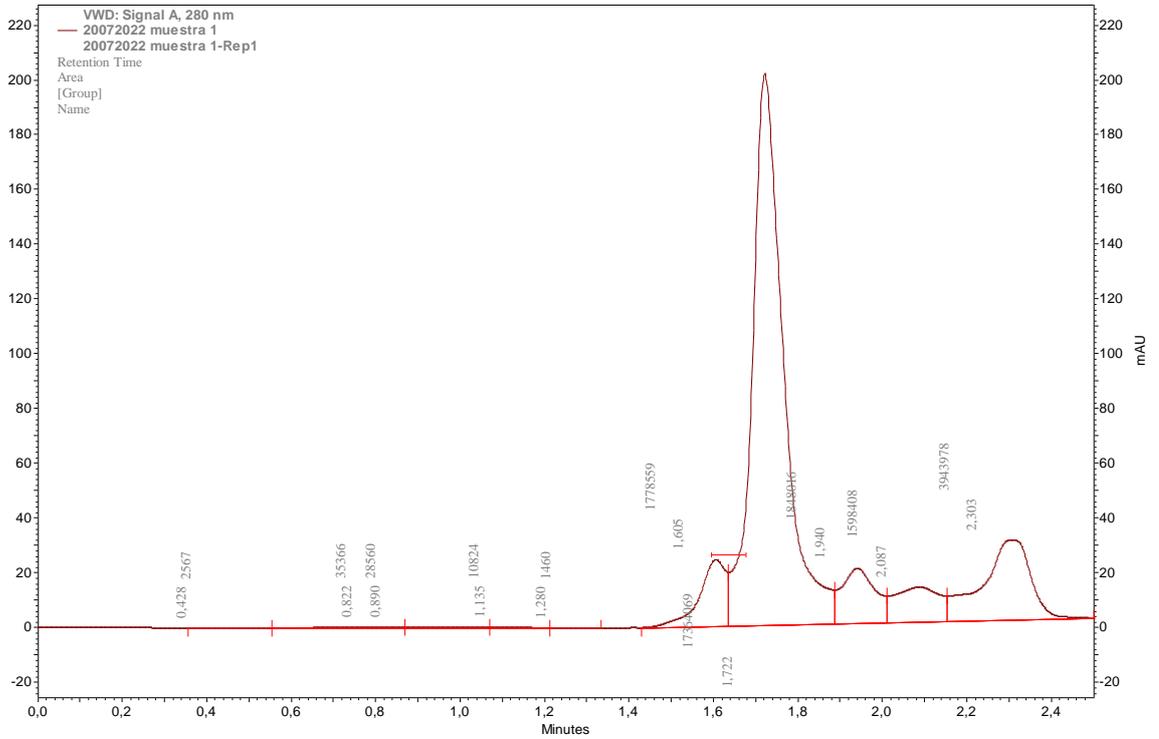
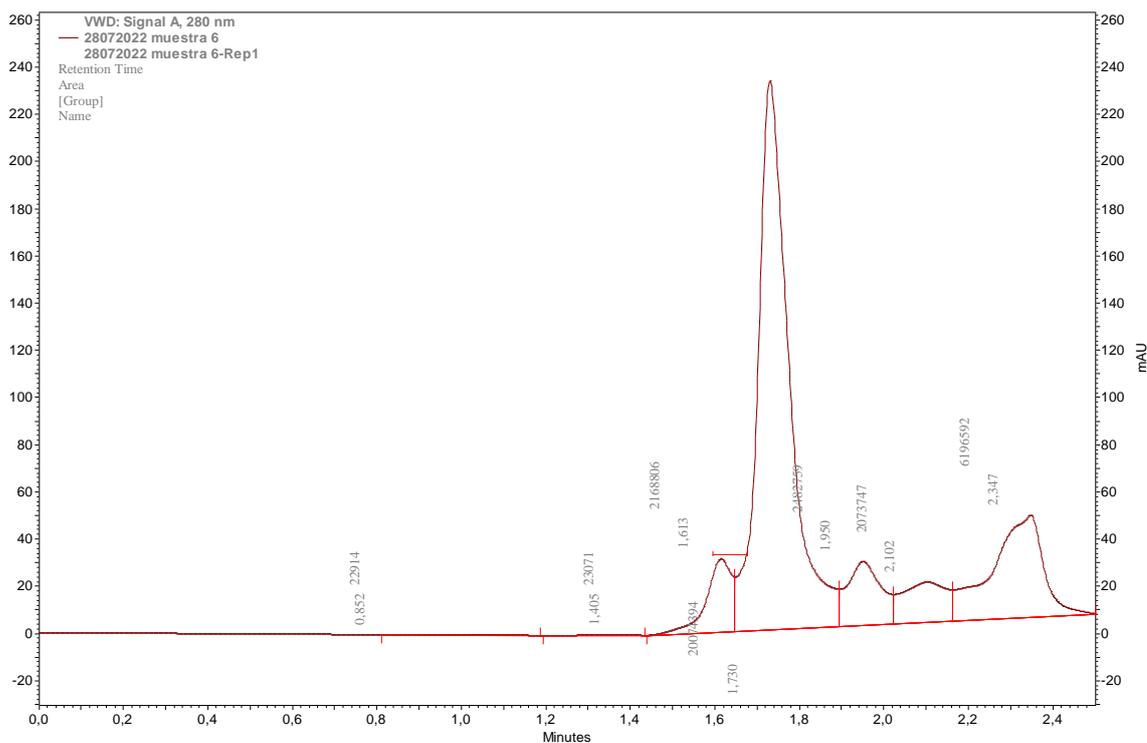


Figura 7. Cromatograma obtenido en el tratamiento de 2 h a 170°C

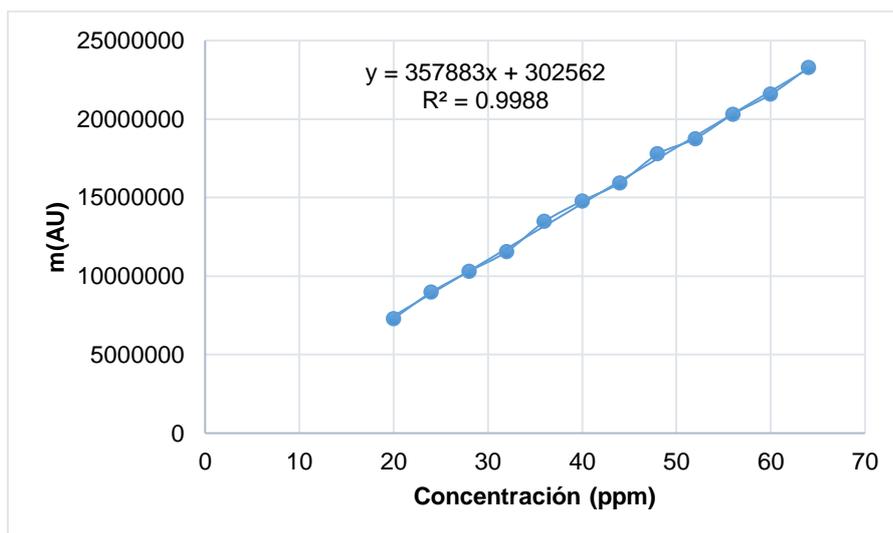


**Figura 8.** Resultados obtenidos en el tratamiento de 3 h a 170 °C

### 3.2 Efecto del tiempo de reacción en la obtención de vainillina

La cuantificación de la concentración de vainillina obtenida en cada uno de los tratamientos, se realizó mediante una curva de calibración, de la que se obtuvo la ecuación de la recta que se presenta en la Figura 9, y un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0,9988. Este indica que existe una dependencia lineal, entre las mili-Unidades de Absorbancia m(AU) y la concentración de las soluciones (ppm).

A partir de la ecuación de la recta, se pudo determinar la concentración de vainillina obtenida en cada uno de los tratamientos. En la Tabla 2, se muestra la concentración y el resumen estadístico de las muestras analizadas. En la Tabla 3, se presenta el ANOVA obtenido del análisis en el programa Statgraphics.



**Figura 9.** Curva de calibración utilizada para determinar la concentración de vainillina presente en cada una de las muestras obtenidas.

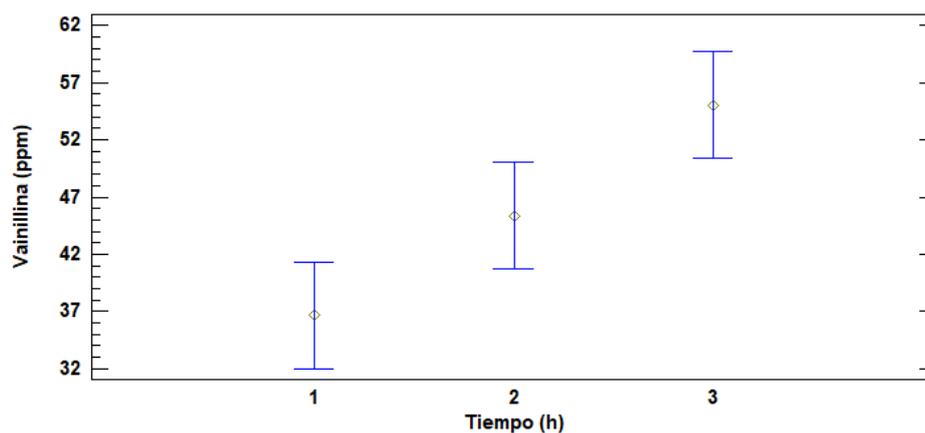
**Tabla 2.** Resumen estadístico de la concentración de vainillina obtenida, en función del tiempo

Tiempo (h)	Concentración promedio (ppm)	Desviación estándar	Coefficiente de variación
1	36,679	5,899	16,083 %
2	45,383	2,743	6,043 %
3	55,018	4,823	8,766 %

**Tabla 3.** ANOVA del efecto del tiempo sobre la concentración de vainillina obtenida

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	504,876	2	252,438	11,55	0,0088
Intra grupos	131,163	6	21,8605		
Total (Corr.)	636,039	8			

Al analizar el ANOVA, se pudo determinar que el tiempo es un parámetro que influye significativamente en el proceso de obtención de vainillina, con un 95 % de confianza. En otras palabras, existen diferencias significativas entre las concentraciones de vainillina obtenidas a diferentes tiempos. Por ello, se realizó la prueba de rangos múltiples, con el método de Fisher. En la Figura 10 se presenta el gráfico de medias correspondiente.



**Figura 10.** Efecto del tiempo sobre la concentración de vainillina obtenida (LSD, 95 % de confianza)

El tiempo de reacción con el cual se obtuvo la mayor concentración de vainillina fue el de 3 h. Esto significa que, mientras la lignina se encontraba sometida a las condiciones oxidantes del experimento, con un pH alcalino, alta presión y temperatura, la producción de vainillina continuó ocurriendo pasadas las 2 h de reacción.

El uso de ondas electromagnéticas por un tiempo prolongado pudo mejorar el calentamiento del medio utilizado, permitiendo una mejor interacción entre el agente oxidante y la molécula de lignina (Menéndez y Moreno, 2017, p. 268). Esta prolongada exposición de la molécula de lignina a condiciones drásticas probablemente facilitó la ruptura de enlaces éter y carbono – carbono, generando así un ambiente adecuado para la oxidación de sus monómeros, los cuales dan lugar a la vainillina (Lebo, y otros, 2001). Moya et al. (1995) investigaron el efecto del tiempo de reacción en la obtención de vainillina y encontraron que la concentración de vainillina aumentaba con el tiempo de oxidación, alcanzando una concentración máxima a las 3 h de reacción, aunque no emplearon microondas.

En el estudio realizado por Fargues, Mathias y Rodrigues (1996), se obtuvieron rendimientos de vainillina entre el 1 al 10 %; sin embargo, en el presente trabajo se obtuvo un rendimiento máximo de 0,88 %. Esta diferencia puede deberse a factores como una ausencia de control de la presión durante la reacción, puesto que, según lo descrito por los autores, la presión de operación es un factor que influye en la obtención de vainillina. Además, el agente oxidante utilizado en el estudio de Fargues, Mathias y Rodrigues fue el oxígeno, con el cual, a través del control de su presión, se puede

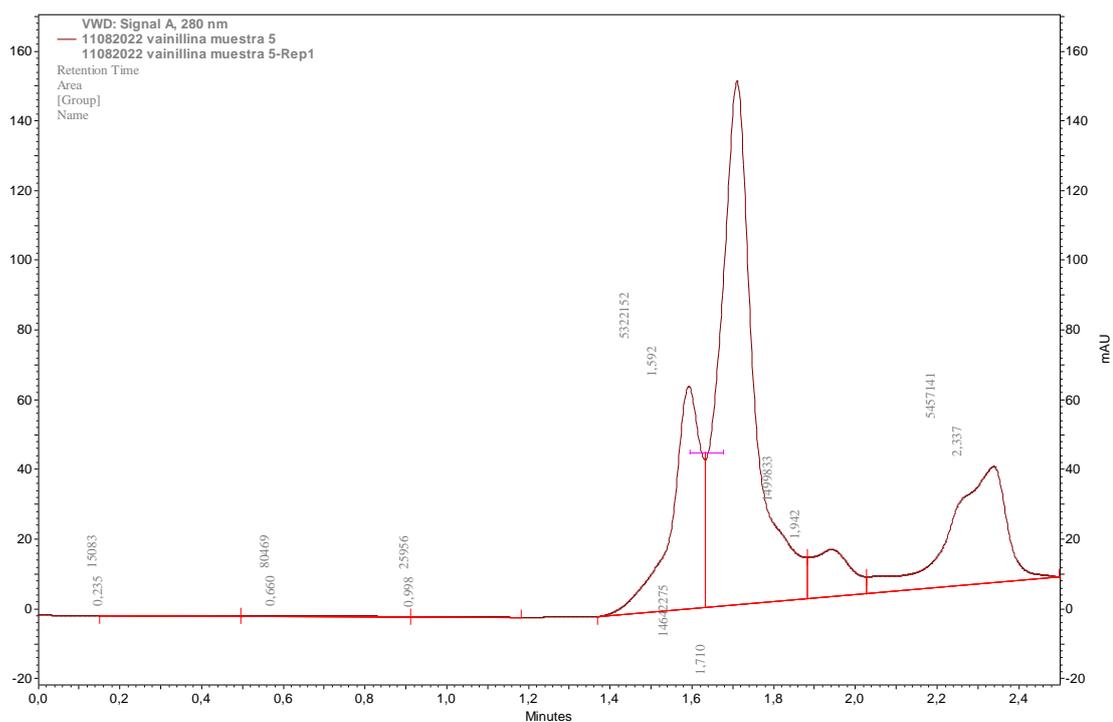
incrementar la velocidad de oxidación de la vainillina y, por lo tanto, obtener mejores rendimientos (Fache, Boutevin y Cailloil, 2015, p. 8).

Otro factor que pudo influir en el bajo rendimiento obtenido es la volatilidad de los reactivos y solventes involucrados en el proceso. Este es el caso del cloroformo, el cual es un solvente orgánico, altamente volátil (ROTH, 2022) que pudo facilitar la volatilización de la vainillina durante los procesos de extracción y almacenamiento de las muestras hasta el análisis en el HPLC. Además, debido a la complejidad en cuanto a la composición de las soluciones obtenidas, no se logró separar completamente la fase orgánica de la fase acuosa, por lo que hubo restos de vainillina sin cuantificar.

### **3.3 Obtención de vainillina a partir de un licor negro derivado de un proceso Kraft con bambú**

Una vez seleccionado el tiempo que permitió obtener el mayor rendimiento de vainillina, el tratamiento correspondiente fue aplicado a una pasta de lignina, obtenida mediante la acidificación de un licor negro derivado de un proceso Kraft, en el cual se utilizaron astillas de caña guadua como materia prima.

En la Figura 11 se presenta el cromatograma obtenido luego de aplicar el tratamiento de 3 h de reacción a 170 °C, en el reactor. Como se puede observar, la máxima señal alcanzada corresponde a un tiempo de retención de 1,714 min, lo cual confirma la presencia de vainillina en las muestras obtenidas. Además, en el cromatograma obtenido, se observan otros picos de menor tamaño, los cuales podrían corresponder a subproductos tales como; siringaldehído, p-hidroxibenzaldehído, ácido vanílico y otras impurezas generadas durante la oxidación de la lignina (Mathias, Lopretti y Rodrigues, 1995, pp. 225-234).



**Figura 11.** Cromatograma obtenido síntesis de vainillina a partir de un licor negro derivado de un proceso Kraft con bambú

La concentración de vainillina recuperada, a partir de 0,5 g de lignina de bambú, fue de 39,455 ppm. Con estos valores se pudo determinar los rendimientos del proceso, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.

El rendimiento global se refiere a la cantidad de caña guadua empleada para producir los 0,5 g lignina. Es importante mencionar que los rendimientos alcanzados solamente se encuentran en función de la cantidad de vainillina generada. El ejemplo de cálculo del rendimiento específico y global se presenta en el Anexo 2.

**Tabla 4.** Rendimientos obtenidos en la oxidación de vainillina, a partir de un licor negro derivado de un proceso Kraft con bambú

Rendimiento específico (%)	Rendimiento global (%)
0,631	0,157

En estudios realizados por Martínez et al., (2011), se logra obtener un rendimiento global del 0,0159 %. Esta diferencia de rendimientos pudo deberse a que en el presente trabajo se utilizan ondas electromagnéticas como fuente de calentamiento, las cuales pudieron favorecer a los procesos de hidrólisis y de oxidación, de una manera más selectiva, con

respecto a un calentamiento convencional (Infante, y otros, 2007). Este calentamiento es posible gracias a la interacción de las ondas electromagnéticas, con las moléculas polares presentes en la muestra, lo que probablemente permitió un rápido aumento de temperatura y, por lo tanto, un mejor fraccionamiento de la molécula de lignina.

A pesar del uso de ondas electromagnéticas, los rendimientos obtenidos siguen siendo bajos en comparación con los resultados de otros trabajos, lo cual puede relacionarse también con la baja pureza de la lignina utilizada, puesto que, en la pasta generada luego de la acidificación del licor negro, pudieron estar presentes otros productos del proceso de digestión de la fibra de bambú (González, Herrera y Rodríguez, 2007, p. 56). Además, la lignina utilizada no pasó por un proceso de secado.

Otro factor importante, que pudo afectar el proceso, es el peso molecular de la lignina utilizada, según estudios realizados por Araújo et al. (2010), se obtienen mejores rendimientos al utilizar lignina con bajo peso molecular, ya que, es más sencillo escindir la molécula y oxidar sus fragmentos. Este tipo de lignina proviene principalmente de plantas gimnospermas, las cuales se caracterizan por ser maderas blandas, mientras que la caña guadua, al ser un bambú es una planta angiosperma que posee maderas más rígidas, por lo tanto es más complicado dividir la molécula y oxidar sus monómeros para obtener vainillina Chávez et al. (2013).

### **3.4 Conclusiones**

Se desarrolló una metodología básica para la obtención de vainillina a partir de lignina, a través de un proceso de oxidación con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , en un reactor con calentamiento por medio de microondas, y para la extracción y cuantificación con HPLC. La construcción de la curva de calibración permitió también conocer el tiempo de retención de la vainillina.

Se pudo determinar, a través de un análisis estadístico, que el tiempo es un factor que influye significativamente en la obtención de vainillina, y que la mayor concentración de vainillina correspondía a las 3 h de reacción. Esto puede deberse a que la molécula de lignina fue sometida por mayor tiempo a condiciones drásticas de pH y temperatura, lo cual favoreció la división y oxidación de sus fragmentos.

Los rendimientos obtenidos fueron inferiores a los expuestos en trabajos similares, lo cual pudo deberse a las diferentes condiciones de operación utilizadas, puesto que, en otros

trabajos, se utilizó como agente oxidante el oxígeno y se pudo controlar la presión de operación, lo cual pudo favorecer la síntesis de vainillina. También, pudieron existir pérdidas de vainillina en los procesos de extracción y almacenamiento, debido a su volatilidad.

Con el tratamiento seleccionado también se logró obtener vainillina a partir de la lignina que fue extraída del licor negro resultante de la separación de la celulosa, a partir de astillas de caña guadua. Esto sugiere que el método podría aplicarse para diferentes materias primas, pero, en cada caso, se podría optimizar las condiciones de operación.

El uso de las microondas para la producción de vainillina con el proceso *ex-lignina* puede permitir una mejor interacción de los componentes presentes en la muestra, ya que esta tecnología permite aumentar la temperatura del medio en menor tiempo, lo cual facilitaría el fraccionamiento de la molécula de lignina y, por lo tanto, su oxidación. Además, al facilitar el calentamiento del medio, puede disminuir el consumo de energía.

### **3.5 Recomendaciones**

Para obtener mejores resultados en la síntesis de vainillina, se recomienda realizar estudios con otro agente oxidante como nitrobenzeno y oxígeno, los cuales, según estudios similares, han permitido obtener mejores rendimientos.

Se recomienda tener un mayor control de la presión de operación utilizada en la reacción, para de esta manera generar ambientes más adecuados para la oxidación de la lignina.

En la obtención de lignina a partir de caña guadua, se recomienda realizar un proceso de secado luego de la acidificación del licor negro, esto permitiría determinar de manera más certera el rendimiento.

#### 4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Araújo, J., Grande, C., y Rodrigues, A. (2010). *Vainillin production from lignin oxidation in a batch reactor*. Elsevier 88, 1024-1032.
- Arias, A., Saile, P., Moreno, R., y Capera, C. (2004). *Guadua para todos. Cultivo y aprovechamiento*. Bogotá, Colombia: Beatriz Peña Trujillo.
- ATSDR. (1997). *Resumen de salud pública - Cloroformo*. Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades. Obtenido de: [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs6.pdf](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs6.pdf) (Septiembre, 2022).
- Balseca, L., Solórzano, S. y Bustamante, H. (2017). *Producción y comercialización de la caña Guadua en la provincia de El Oro*. Universidad de Técnica de Machala. Machala, Ecuador.
- Borgees da Silva, E., Zabkova, M., Araújo, J., Cateto, C., Barreiro, M., Belgacém, M., y Rodrigues, A. (2009). An integrated process to produce vainiliin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin. *Chemical engineering research and design*, 1279.
- Bravo, G., Gómez, V., y Bonilla, J. (2020). *Vainillina*. Universidad Santiago de Cali. Cali, Colombia.
- Chávez, M., y Domine, M. (2013). *Lignina, estructura y aplicaciones: Métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial*. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España.
- Chiluiza, C., y Hernández, J. (2009). *Elaboración de papel artesanal de caña Guadua*. Escuela Politécnica Nacional. Quito, Ecuador.
- Estrella, R. (2014). *Estudio de la degradación de la lignina a través de un proceso combinado de radiaciones ionizantes y tratamiento biológico*. Proyecto previo a la obtención del Título de Ingeniero Agroindustrial. Quito: Escuela Politécnica Nacional.
- Fache, M., Boutevin, B., y Cailloil, S. (2015). *Vainillin production from lignin and its use as a renewable chemical*. ACS Sustainable Chem. Eng. doi:10.1021/acssuschemeng.5b01344
- Fargues, C., Mathias, Á., y Rodrigues, A. (1996). *Kinetics of Vainillin production from Kraft lignin oxidation*. Oporto: Laboratory of separation and reaction engineering. Obtenido de:

<https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/22198/1/CD%2011697.pdf>  
(Septiembre, 2022).

González, A., Herrera, J., y Rodríguez, A. (2007). *Caracteización de fracciones de lignina extraídas del licor negro con solventes orgánicos*. Universidad de los Andes. Mérida, México. Obtenido de: <http://www.saber.ula.ve/bitstream/handle/123456789/29495/articulo3.pdf?sequence=1> (Septiembre, 2022).

Hamidreza, S., y Fan, M. (2013). Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw. *Biomass and Bioenergy* 1(1), 2. doi:10.1016/j.biombioe.2013.07.01

Holladay, J., Bozell, J., White, J., y Johnson, D. (2007). Top Value-Added chemicals from biomass. Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin. *Pacific northwest National Laboratory*, 12-14. Obtenido de: [https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical\\_reports/PNNL-16983.pdf](https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-16983.pdf) (Septiembre, 2022).

Infante, M., Ysambertt, F., Hernández, M., Martínez, B., Delgado, N., Bravo, B., . . . Bullón, J. (2007). Microwave assisted oxidative degradation of lignin with hydrogen peroxide and its tensoactive properties. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia*. Maracaibo, Venezuela. Obtenido de: [http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0254-07702007000400014&lng=es&nrm=iso&tlng=es](http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0254-07702007000400014&lng=es&nrm=iso&tlng=es) (Septiembre, 2022).

Lebo, SE, Gargulak, JD, Timothy, y JM. (2001). *Enciclopedia de tecnología química de Kirk-Othmer* (Vol. 4). Nueva York: John Wiley y Sons.

León, C., y Fuentes, M. (2012). *Diseño de un proceso para la fabricación de papel reciclado ecológico a escala laboratorio usando peróxido de hidrógeno*. Universidad de Cartagena. Cartagena de Indias, Colombia.

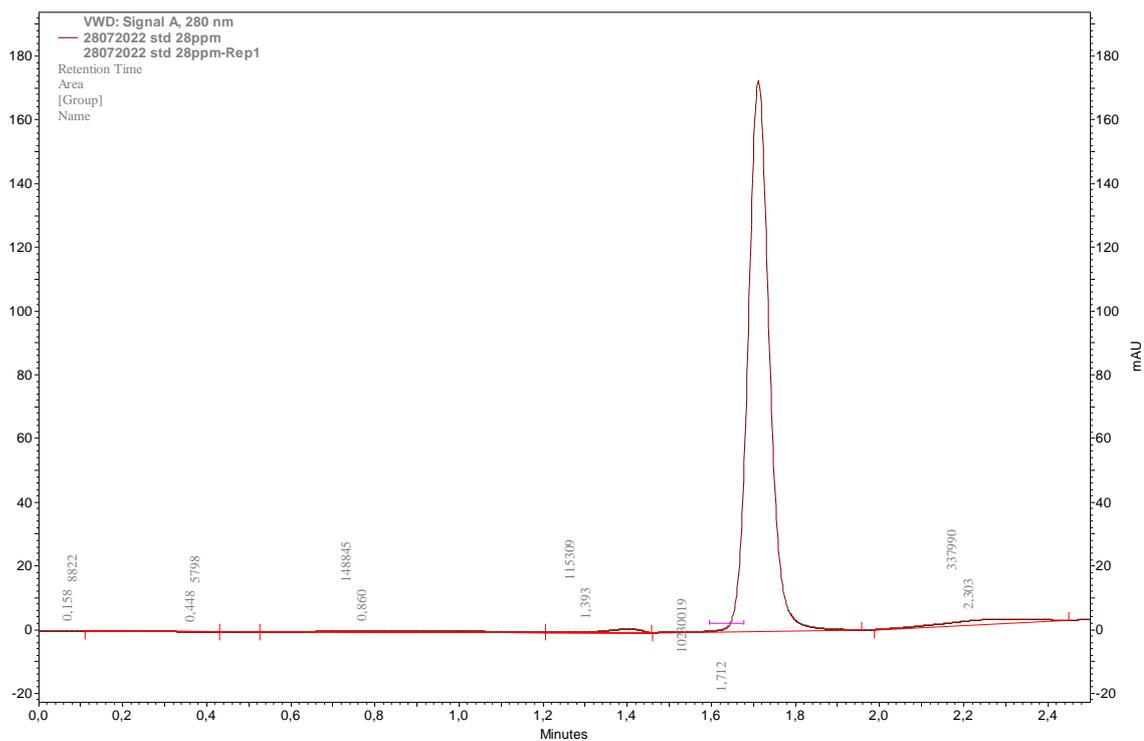
Martínez, P., Rodríguez, J., y Díaz, P. (2011). *Obtención de vainillina a partir de la Lignina de la Guadua*. Scientis Et Technica, vol. XVI, 305-309. Universidad Tecnológica de Pereira. Pereira, Colombia.

Mathias, A. L., Lopretti, M. I., y Rodrigues, A. E. (1995). Chemical and biological oxidation of Pinus pinaster lignin for the production of vainillin. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 64 (3), 225-234. doi:10.1002/jctb.280640303

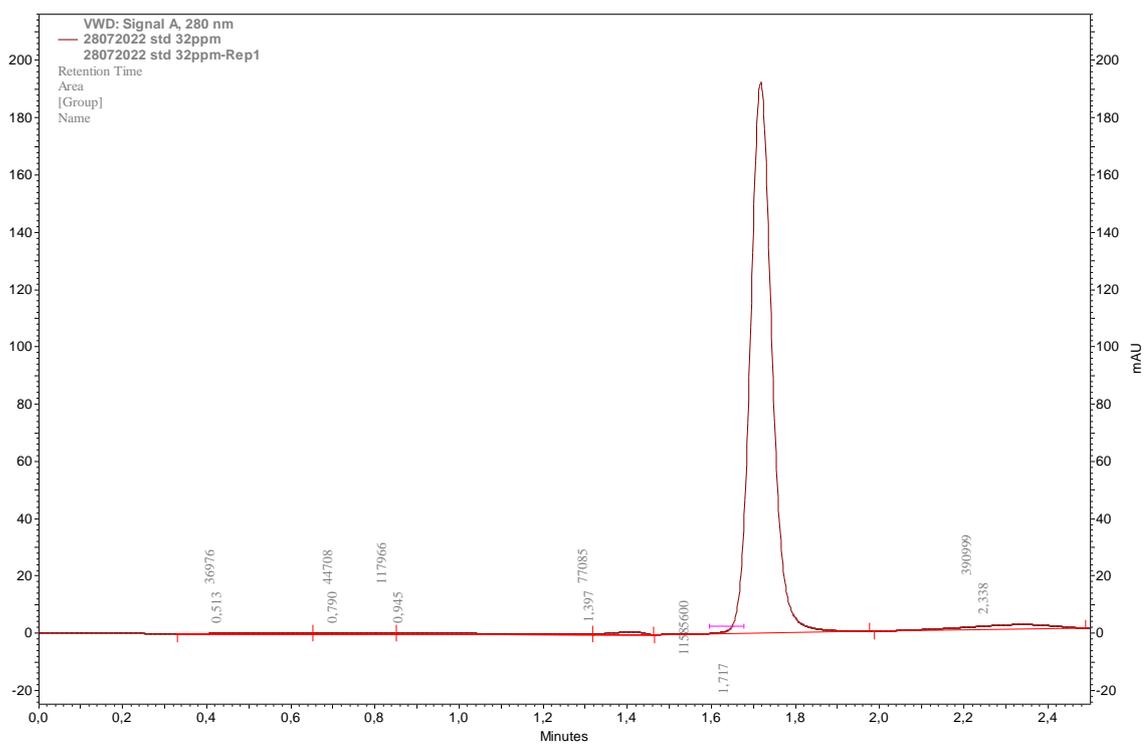
- Menéndez, Á., y Moreno, Á. (2017). *Aplicaciones industriales del calentamiento con energía microondas* (Vol. 1). Universidad Técnica de Cotopaxi. Latacunga, Ecuador. doi:978-9978-395-34-9
- Montañez, M. (2020). *Obtención de productos químicos finos a partir de guayacol mediante reacciones de alquilación y acilación*. Tesis presentada como requisito para la obtención del Grado Académico de Doctora en Química. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fé, Argentina.
- Moya, M., Durán, M., Sibaja, R., y Vega, J. (1995). *Obtención de vainillina de desechos agroindustriales*. Costa Rica: Indotecnica.
- Núñez, C. (2008). *Pulpa y papel I. Química de la madera: Lignina* .
- Popo Amu, M. (2015). *Elaboración de papel artesanal a partir de fibras de guadua*. Corporación Universitaria Comfacauca. Obtenido de: [https://revistas.unicomfacauca.edu.co/ojs/index.php/itc/article/view/itc2015\\_pag\\_87\\_91/166](https://revistas.unicomfacauca.edu.co/ojs/index.php/itc/article/view/itc2015_pag_87_91/166) (Septiembre, 2022).
- Quintero, L., Cruz, L., García, J., Alcaraz, A., González, E., y Osorio, A. (2019). *Incidence of mercerization treatment in the mechanical properties of bamboo fibre bundles "Guadua Angustifolia Kunth" from colombian origin*. Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia.
- ROTH. (2022). *Cloroformo*. Ficha de datos de seguridad. Obtenido de: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-7905-ES-ES.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wzNDg3OTJ8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oOTEvaDQwLzkwNzAxMjcwODc2NDYucGRmfDRlYzMXM2YzMWZhODVhZWQ2NjhhMDQ2Nzg2ZTRhZmNhMGM4YmU2ZGYyZTQxN2JmNTIwYzdh> (Septiembre, 2022).
- Salomón, S., Bermello, A., Márquez, T., Orestes, González, M., y LLópez, J. (2013). Extracción asistida por microondas de lípidos de las semillas de Cucurbita pepo L. (Clabaza). *Revista Cubana de Plantas Medicinales*, 9.
- Shakeri, A., Maghsodlou, S., y Ghasemian, A. (2013). *Oxidate production of vainillin from industrial lignin using oxigen and nitrobencene: A comparative study*. Golestan University. Gorgan, Irán.

- Siti, S., Suharso, R., S., y Buchari. (2004). *Determination of vainillin in vainilla (Vanilla planifolia Andrews) from Lampung Indonesia by High performance liquid chromatography*. Bamdung: Indo. J. Chem 5 (1).
- Solvay. (2014). Los procesos sintéticos hacia vainillina. *Food ingredients Brazil*, 80.
- Suarez, D., y Morales, Y. (2018). Principios básicos de la cromatografía líquida de alto rendimiento para la separación y análisis de mezclas. *Semilleros*, 4, 2.
- Taiz, L., y Eduardo, Z. (2006). *Fisiología Vegetal*. Castello de la Plana: Universitat Jaume.I.
- Vásquez, F. (2018). Productos de valor añadido a partir de la lignina. Obtenido de: <https://slideplayer.es/slide/12698941/> (Septiembre, 2022).
- Volonté, M., & Quiroga, P. (2013). *Análisis farmacéutico*. Universidad de la plata. La Plata, Argentina.
- Zumbado Fernández, H. (2021). *Análisis instrumental de los alimentos* (Vol. 1). La Habana: Editorial Universitaria. doi:9789591645425

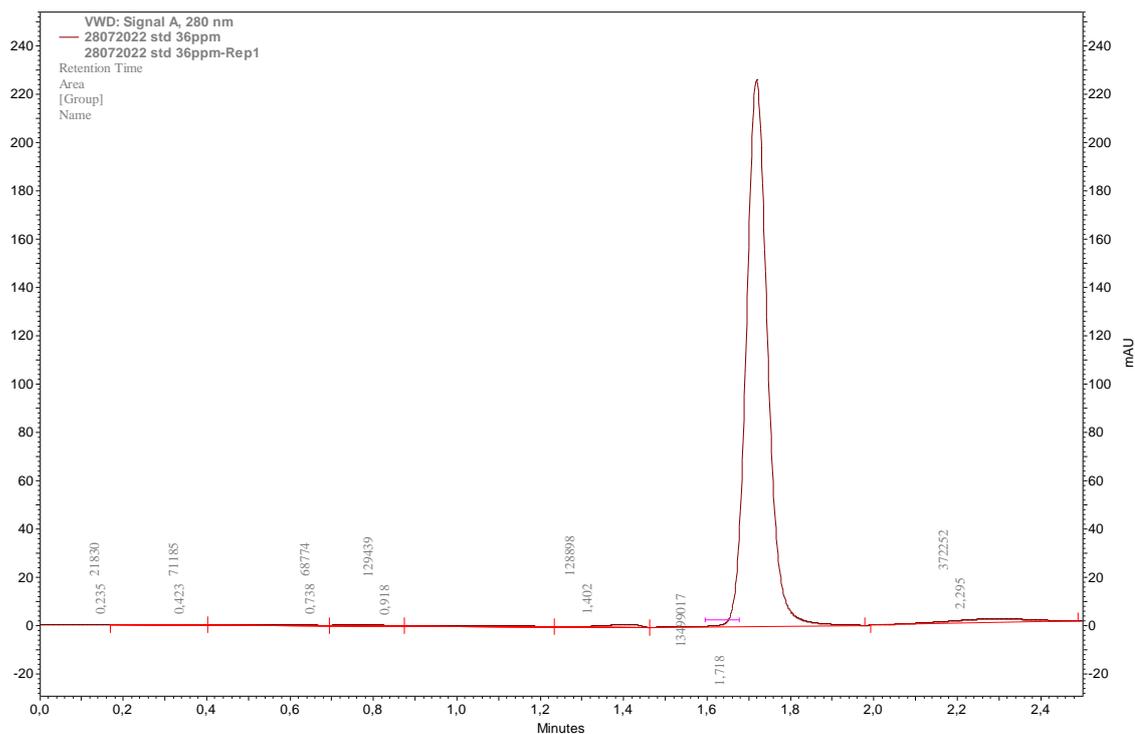




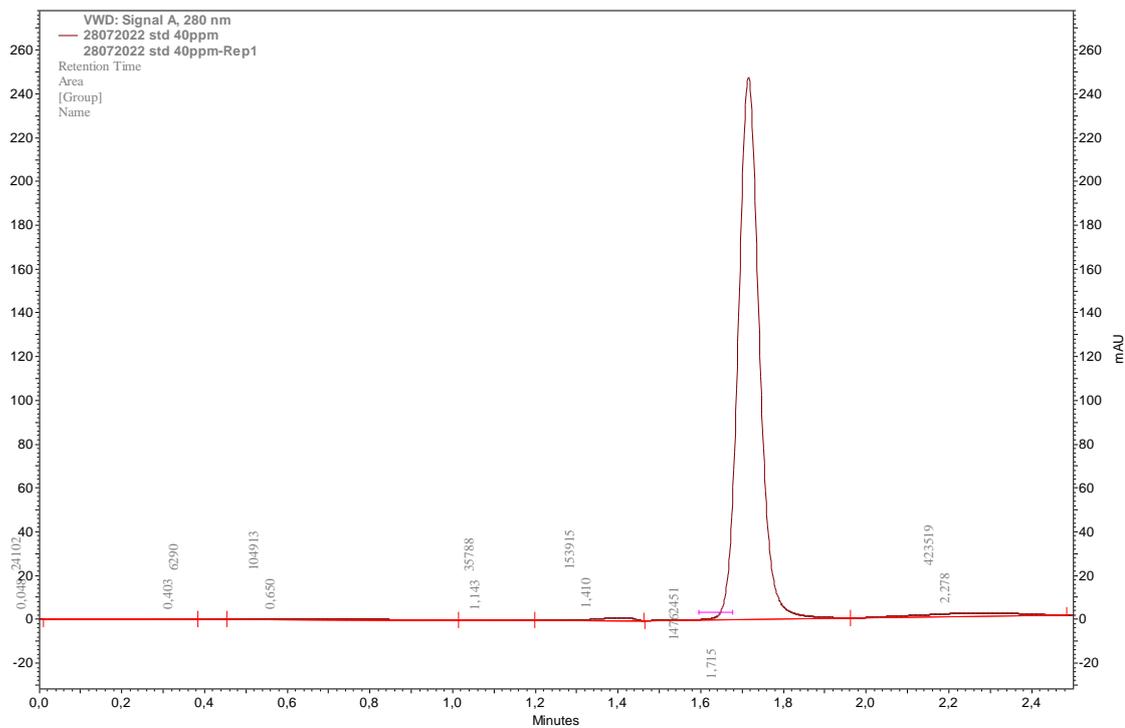
**Figura A3.** Cromatograma obtenido para una solución estándar de 28 ppm



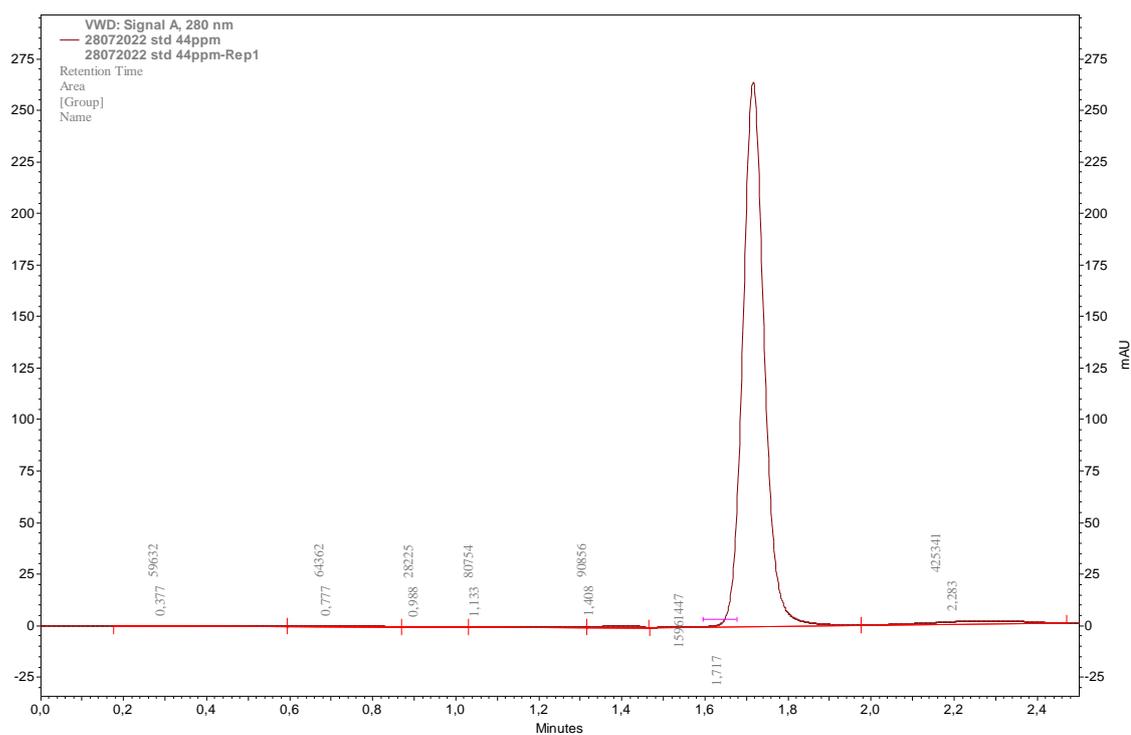
**Figura A4.** Cromatograma obtenido para una solución estándar de 32 ppm



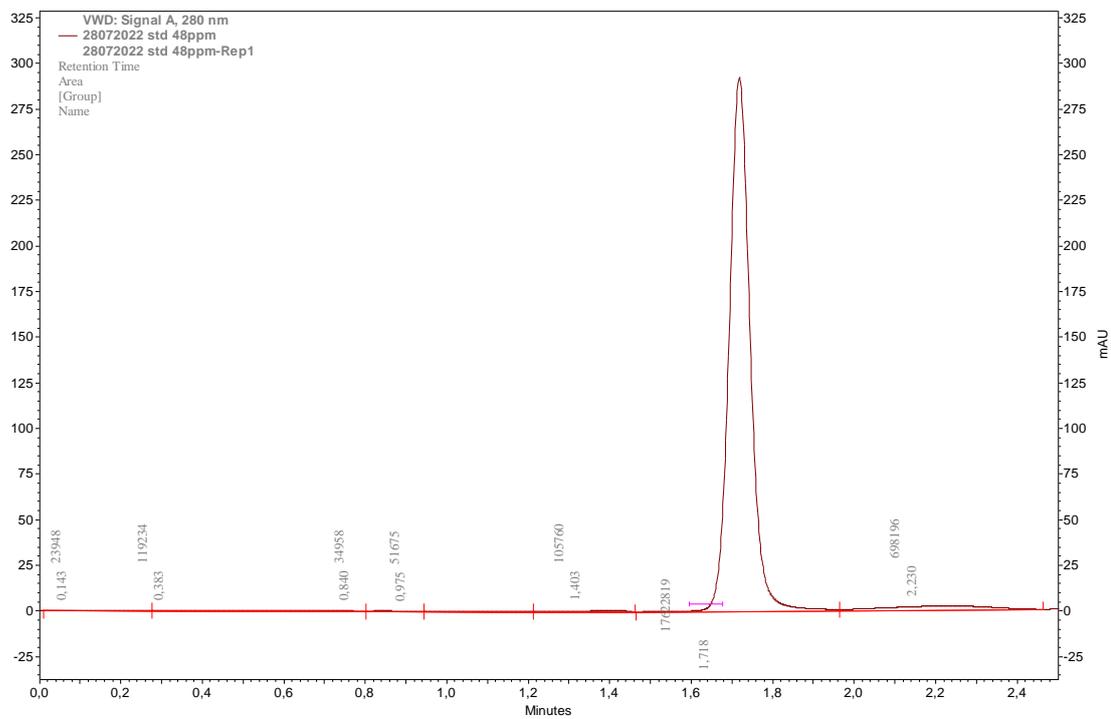
**Figura A5.** Cromatograma obtenido para una solución estándar de 36 ppm



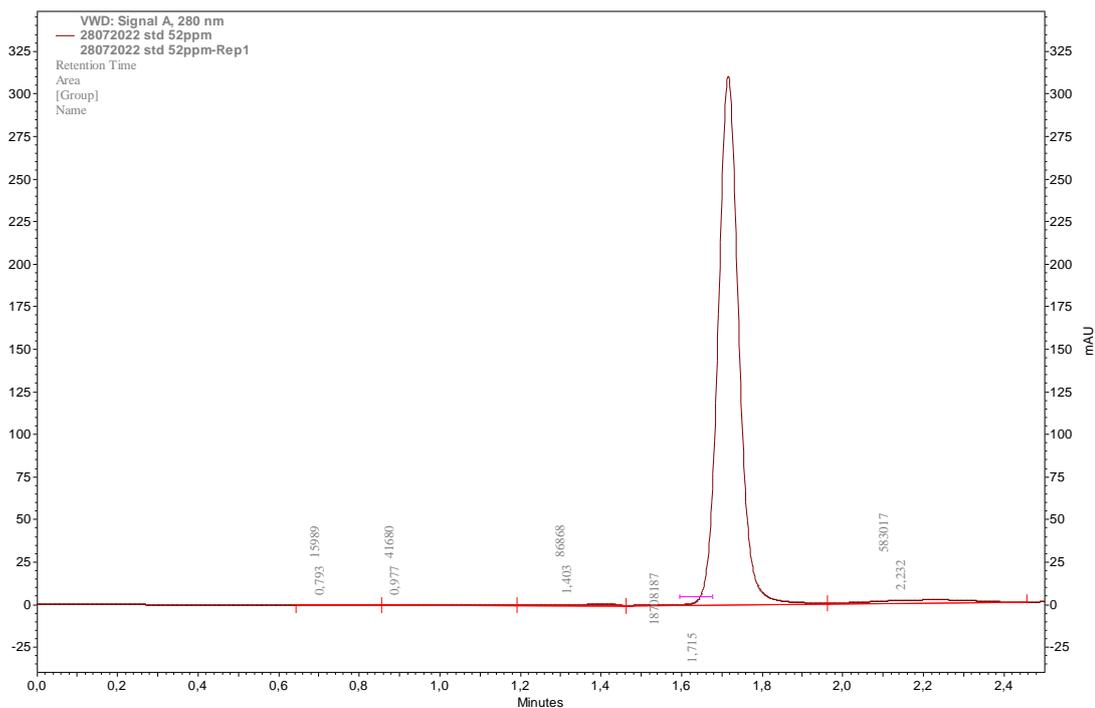
**Figura A6.** Cromatograma obtenido para una solución estándar de 40 ppm



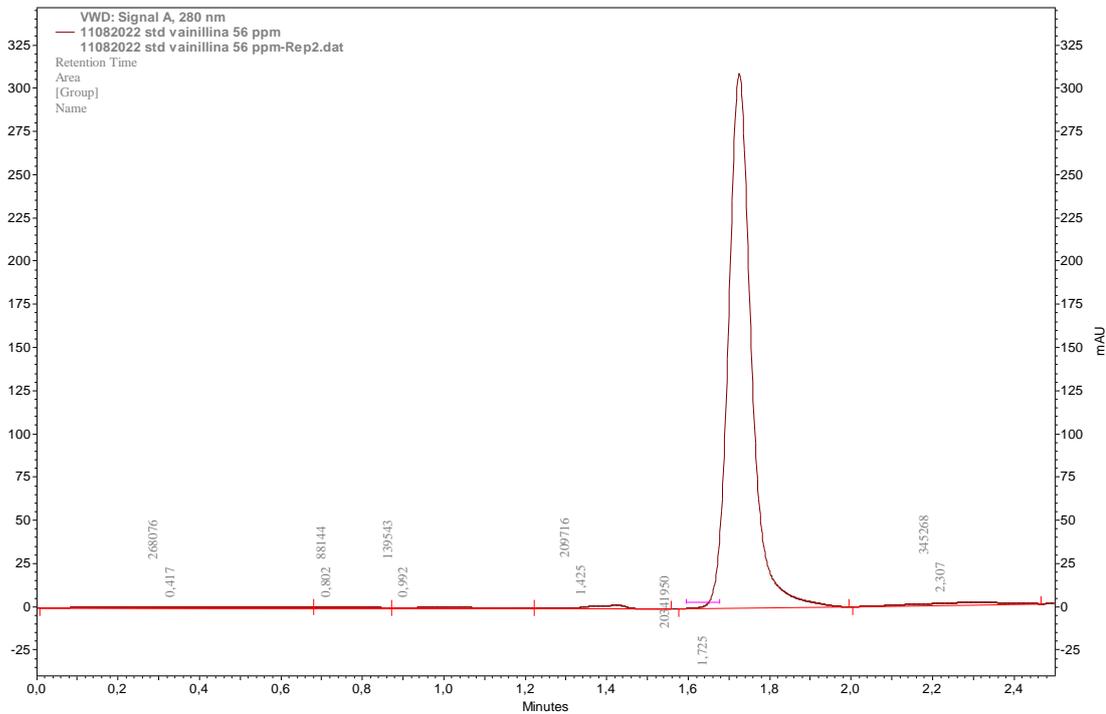
**Figura A7.** Cromatograma obtenido para una solución estándar de 44 ppm



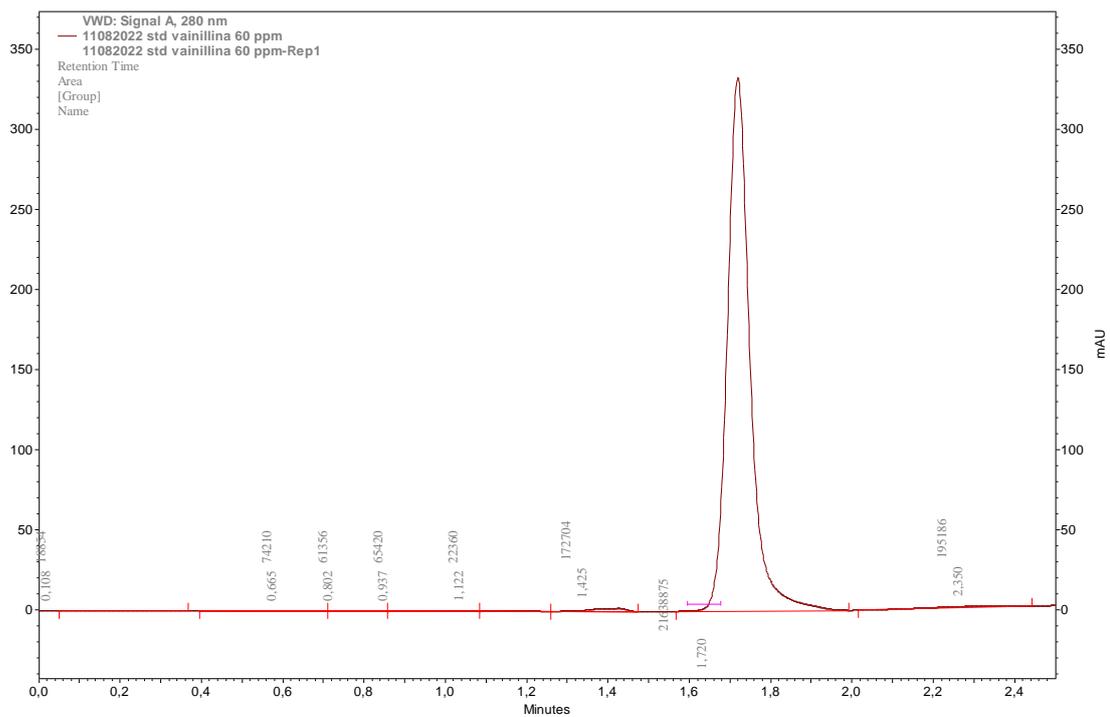
**Figura A8.** Cromatograma obtenido para una solución estándar de 48 ppm



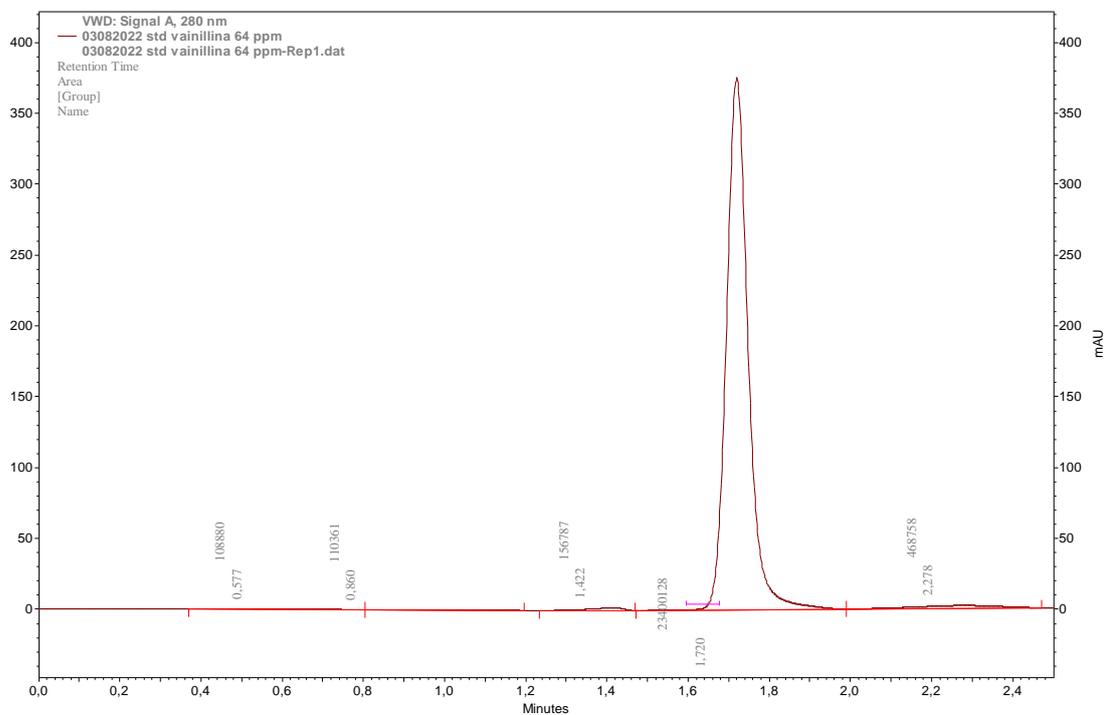
**Figura A9.** Cromatograma obtenido para una solución estándar de 52 ppm



**Figura A10.** Cromatograma obtenido para una solución estándar de 56 ppm



**Figura A11.** Cromatograma obtenido para una solución estándar de 60 ppm



**Figura A12.** Cromatograma obtenido para una solución estándar de 64 ppm

## ANEXO II

### CÁLCULO DE RENDIMIENTOS OBTENIDOS

1. Cálculo de la cantidad de vainillina obtenida, en gramos, a partir de lignina de grado técnico

$$Vainillina = \frac{\text{Concentración vainillina (ppm)}}{1000 \text{ mL} \times 1000 \text{ mg}} \times \text{mL Solvente}$$

$$Vainillina = \frac{55,018 \text{ mg} \times 1 \text{ g}}{1000 \text{ mL} \times 1000 \text{ mg}} \times 80 \text{ mL}$$

$$Vainillina = 0,0044 \text{ g}$$

2. Cálculo del rendimiento obtenido con el tratamiento de 3 h

$$\text{Rendimiento} = \frac{Vainillina (g)}{Lignina (g)} \times 100$$

$$\text{Rendimiento} = \frac{0,0044 \text{ g}}{0,5 \text{ g}} \times 100$$

$$\text{Rendimiento} = 0,88\%$$

3. Cálculo de la cantidad de vainillina obtenida a partir de lignina obtenida de un licor negro derivado de proceso Kraft con caña guadua

$$Vainillina = \frac{\text{Concentración vainillina (ppm)}}{1000 \text{ mL} \times 1000 \text{ mg}} \times \text{mL Solvente}$$

$$Vainillina = \frac{39,455 \text{ mg} \times 1 \text{ g}}{1000 \text{ mL} \times 1000 \text{ mg}} \times 80 \text{ mL}$$

$$Vainillina = 0,00315 \text{ g}$$

#### 4. Cálculo del rendimiento específico

$$\text{Rendimiento específico} = \frac{\text{Vainillina g}}{\text{Lignina g}} \times 100$$

$$\text{Rendimiento específico} = \frac{0,00315 \text{ g}}{0,5 \text{ g}} \times 100$$

$$\text{Rendimiento específico} = 0,631 \%$$

#### 5. Cálculo del rendimiento global

Sabiendo que se necesitan 20 mL de licor negro derivado de un proceso Kraft con caña guadua para obtener 0,25 g de lignina, se cálculo la cantidad de lignina generada a partir de 2000 mL de licor negro.

$$\text{Lignina generada} = \frac{2000 \text{ mL Licor negro} \times 0,25 \text{ g Lignina}}{20 \text{ mL Licor negro}} = 25 \text{ g}$$

Con la cantidad de lignina obtenida se determinó la cantidad de caña guadua necesaria para obtener 0,5 g de lignina.

$$\text{Caña guadua requerida} = \frac{100 \text{ g Caña guadua} \times 0,5 \text{ g Lignina}}{25 \text{ g Lignina}} = 2 \text{ g}$$

$$\text{Rendimiento global} = \frac{\text{Vainillina g}}{\text{Caña guadua g}} \times 100$$

$$\text{Rendimiento global} = \frac{0,00315 \text{ g}}{2 \text{ g}} \times 100$$

$$\text{Rendimiento global} = 0,157 \%$$