

Tesis de Posgrado

Obtención de vanillina a partir de materias primas nacionales (aserrín de madera de pino y bagazo de caña de azúcar)

Brenman, Manuel

1953

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Brenman, Manuel. (1953). Obtención de vanillina a partir de materias primas nacionales (aserrín de madera de pino y bagazo de caña de azúcar). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0762_Brenman.pdf

Cita tipo Chicago:

Brenman, Manuel. "Obtención de vanillina a partir de materias primas nacionales (aserrín de madera de pino y bagazo de caña de azúcar)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0762_Brenman.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FCEN-BA.

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

TESIS

presentada por:

MANUEL BRENNAN

para optar al título de DOCTOR EN QUÍMICA

TESIS 762

AÑO 1953

Tesis 762

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Resumen de Trabajo de Tesis

presentado por:

MANUEL BRENNAN

para optar al título de DOCTOR en QUÍMICA

TESIS: 762

AÑO 1953

Tesis 762

TEMA

OBTENCIÓN DE VANILLINA A PARTIR DE MATERIAS PRIMAS NACIONALES

(ASERRÍN DE MADERA DE PINO Y BAGAZO DE CANA DE AZÚCAR)

RESUMEN

1a) En el presente trabajo se ha puesto a punto un método de obtención de vanillina a partir de aserrín de madera (Araucaria araucana) previamente desresinado con alcohol-benzol (2:1) siguiendo en líneas generales el trabajo descrito por Freudenberg que consiste en la oxidación de aserrín de pino en medio alcalino en autoclave, a una presión que va de 6 a 8 at., utilizando como oxidante el nitrobenzono, con posterior extracción del producto con benzono a baja presión.

En el presente trabajo se reemplazó el oxidante insoluble (nitrobenzono) por un oxidante soluble (nitrobenzono sulfonato de sodio) con lo que se evita el uso de un agitador.

La extracción de la vanillina se efectuó con éter sulfúrico, y del extracto etéreo con éter de petróleo a 80°C, obteniéndose los cristales por enfriamiento del solvente.

2a) Los resultados obtenidos con el aserrín concuerdan en general con los del autor citado, obteniéndose con el bagazo también valores positivos.

3a) Se prepararon los derivados más conocidos de la vanillina (oxima y 2-4-dinitrofenilhidrazona), encontrándose que el más conveniente para su desaje es la hidrazona, además se comprobó que el punto de fusión de este derivado coincide con los datos expuestos

por el Dr Montes (Anales de la A.C.A., 273, 1952), difiriendo en ambos casos del punto de fusión del mismo derivado hallado en tablas.

4o) Los mejores rendimientos obtenidos para el aserrín de pino varían entre 15,93% y 15,73% respecto de la lignina del mismo determinada por el método de la U.S. Forest Products Laboratory, mientras que en condiciones similares el bagazo de caña de azúcar solo dió entre 8,87% y 8,58% respecto de la lignina (en ambos casos la lignina está referida a madera en polvo seca y desresinificada).

5o) En todos los casos las cantidades de oxidante usadas para el aserrín de pino fueron suficientes para dar rendimientos de vanilina superiores a los que se obtuvieron sin la presencia de dicho compuesto, siendo el peso usado para las condiciones óptimas menor que el calculado por equivalencia al valor de nitrobeneno indicado por Freudenberg.

6o) No fué posible aplicar la titulación potenciométrica con un oxidante como el NO_2Na para calcular el rendimiento en vanilina de la operación, por intermedio del compuesto reducido que debería encontrarse en los líquidos residuales (ácido metanílico o su sal sódica).

7o) En base a los datos suministrados por la literatura, se supone que no existirá inconveniente en la aplicación del método ensayado.

NOTA

en la obtención de la vanillina a partir de licores sulfúricos
provenientes de la fabricación de celulosa.

POEMA

Agradezco al Dr A.D.Fortunato toda la colaboración prestada en la ejecución del presente trabajo, como así también al Dr M.F.Buhler por el interés tomado en el desarrollo del mismo con sus oportunos consejos.

También dejo constancia de toda la ayuda prestada por el resto del personal del Laboratorio de Análisis de Materias Primas dependiente del Instituto Tecnológico, lugar en que se efectuó el presente trabajo de tesis.

TEMA

OBTENCIÓN DE VANILINA A PARTIR DE MATERIAS PRIMAS NACIONALES

(ASERRÍN DE MADERA DE PINO Y BAGAZO DE CANA DE AZÚCAR)

PLAN DE TESIS

- 1º) Palabras previas.
- 2º) Introducción bibliográfica
 - a) Propiedades físicas y químicas.
 - b) Usos y aplicaciones.
 - c) Enumeración y breve descripción de distintos procedimientos de obtención.
- 3º) Labor experimental.
 - d) Ensayos previos para la obtención de la vanillina.
 - e) Descripción y modificaciones del método básico a utilizar.
 - f) Obtención del derivado oxímico y de la 2-4dinitrofenilhidrazona.
 - g) Extracción y reconocimiento de la vanillina.
- 4º) Conclusiones.
- 5º) Bibliografía.
- 6º) Apéndice.

Introducción Bibliográfica

La importancia de esta valiosa sustancia para la industria perfumera y alimenticia, ha despertado gran interés por la misma entre los químicos desde hace años, hasta el punto de hacer progresar continuamente la técnica de su obtención industrial.

La vanillina se encuentra muy repartida en el reino vegetal, pero de ordinario, aun en la vainilla se encuentra en muy pequeña cantidad.

La Vainilla planifolia la contiene en un 2%, en cantidades inferiores se encuentran en las orquídeas Nigritella suaveolens, Gymnadenia albida, en el Bálsamo del Perú, también se halla en la piel de las patatas, en la corteza del tilo y de la haya, en muchas resinas, etc. (1)

Propiedades Físicas (2)

La vanillina tiene un olor aromático característico; forma agujas prismáticas que funden a 80°-81°; sublima sin descomponerse y cristaliza en agujas por enfriamiento de una solución de agua caliente.

A 14° es soluble 1 gr. de vanillina en 90-100 ml. de agua, a 75°-80° es soluble la misma cantidad en 20 ml. de agua.

Es muy soluble en alcohol etílico, en éter sulfúrico, en solventes y naftas de P.E.=80° a esa temperatura, cristalizando de los mismos en frío.

Propiedades Químicas

En solución acuosa da reacción ácida, descomponiendo el CO_2HNa ; es extraída completamente del éter sulfúrico con solución de SO_3HNa ; en larga exposición al aire da ácido vaníllico, aunque con ciertos oxidantes es

destruido o no atacado. (2)

Dá positiva la reacción de Nickel; por la presencia del grupo aldehído reacciona con el NO_3Ag amoniacal y por su grupo fenólico con solución de Cl_3Fe . (6)

La vanillina dá compuestos cristalinos de fácil reconocimiento por sus puntos de fusión.

A continuación se dá una lista de los más importantes:

5-Bromovanillina; P.F. = 164°C (2)

Monacetato de vanillina; P.F. = 78°C (2)

Monobenzato de vanillina; P.F. = 78°C (2)

Triacetato de vanillina; P.F. = 90°C (3)

Semicarbazona; P.F. = 229°C-230°C (4)

Oxima; P.F. = 117°C (5)

2-4-dinitrofenilhidrazona; P.F. = 273°C (2)

Usos y Aplicaciones

El principal de los usos a que estaba destinado este producto era la exclusiva aplicación a perfumes y alimentos.

Hoy día, se utiliza la vanillina como intermediaria química, fungicidas, insecticidas, para síntesis de colorantes, etc.

Este nuevo campo para la vanillina ha surgido como consecuencia del gran desarrollo, durante estos últimos años, de la industria de la celulosa y como resultado de ello el problema creado por la presencia de gran cantidad de material de desecho, especialmente en las plantas con

obtención de celulosa al sulfito.

Tratando de resolver el inconveniente de estas grandes masas de líquidos sin utilización alguna, se encontraron entre otros usos el de obtención de vanillina a partir de dichos residuos de fabricación, con lo que en países de gran industria celulósica, como ser Canadá, E.E.U.U., los países escandinavos, etc., obtienen un producto caro de un producto sumamente barato, abasteciendo el mercado interno como así también el mundial. En nuestro caso se encaró el problema desde el punto de vista de la utilización de materias primas nacionales.

De todos los materiales posibles, se eligieron como más aceptables el aserrín de madera de la Araucaria araucana y el bagazo de caña de azúcar, ya que no se tiene conocimiento que el método al sulfito se use en nuestro país en proporciones que justifiquen la industrialización de dichos residuos.

No obstante y de acuerdo a la descripción de la literatura, no existiría ningún inconveniente en la aplicación del método puesto a punto para esos materiales, en el caso que los mismos fueran reemplazados por licres sulfíticos.

Enumeración Y Breve Descripción de Distintos Procedimientos de Obtención de Vanillina

Procedimientos Sintéticos

1a) A Partir de la Coniferina

En los últimos años del siglo pasado, la vanillina se fabricaba casi exclusivamente a partir de la coniferina, glucósido de las coníferas, según la clásica síntesis de Tiemann y Hartmann, (7)

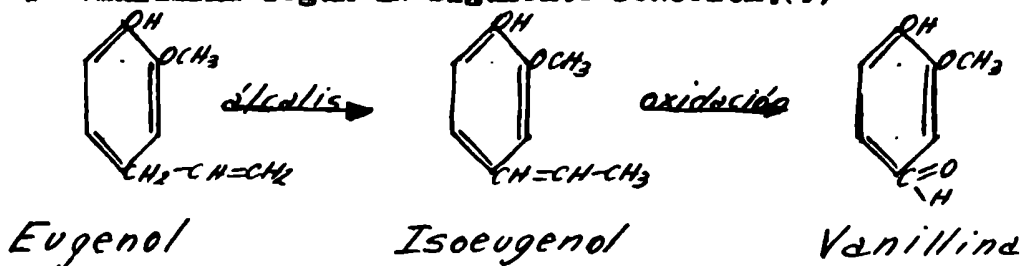


También ha sido industrializada la oxidación de la coniferina por medio del aire bajo la acción de la luz ultravioleta. (8)

2a) A Partir del Eugenol

La coniferina ha perdido su interés hoy día, como materia prima para obtener la vanillina, pues ha venido a reemplazarla el eugenol del aceite de clavel, es más barato y tiene la ventaja de poder oxidarse directamente a vanillina.

El eugenol se calienta con lejía potásica para transformarlo en isoeugenol, se forma el compuesto acetilado y se oxida transformándolo en acetato de vanillina según la siguiente reacción: (9)



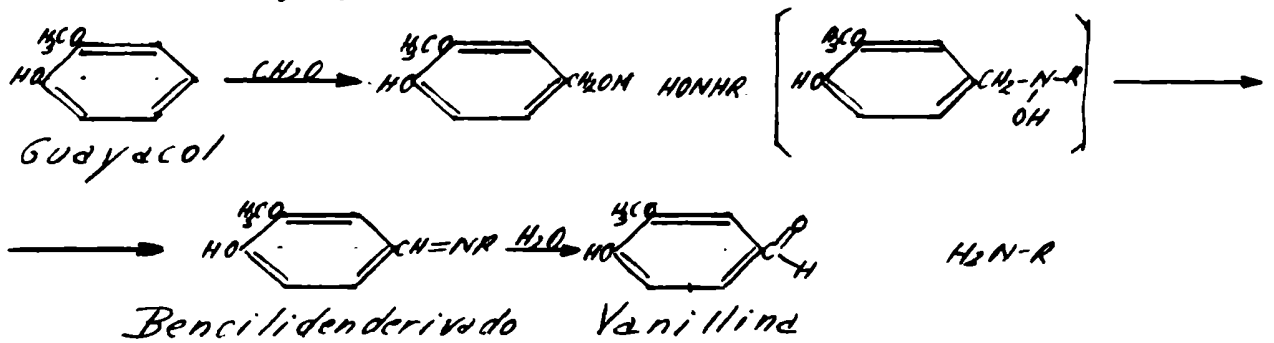
Recientemente se ha utilizado un procedimiento que permite transformar directa y casi cuantitativamente el acetilisoeugenol y al isoeugenol mismo, en estado de fina división en agua con O_3 a muy baja temperatura, en vanillina de gran pureza.

3a) A Partir del Safrol

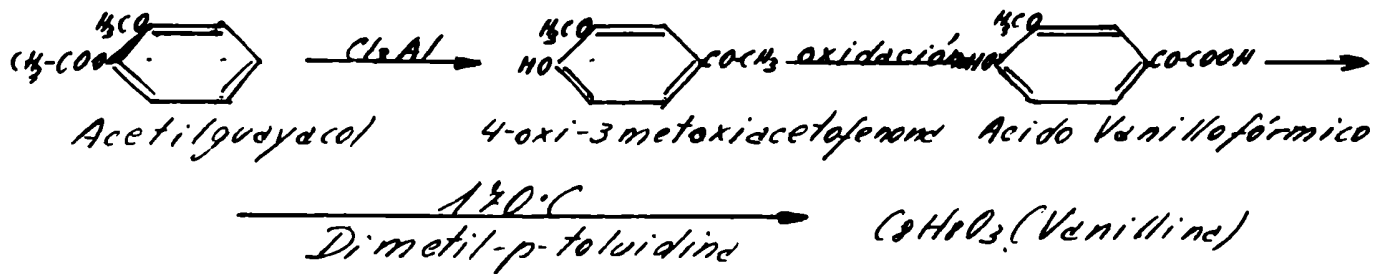
Se obtiene la vanillina a partir del safrol, extraído del aceite de alcanfor y de azafrán. (10)

4a) Por Síntesis a Partir del Guayacol

La vanillina sintética se obtiene tratando el guayacol con formaldehído formando con un derivado aromático de la hidroxilamina, el derivado bencilidénico correspondiente y posterior hidrólisis del mismo, según el método de Sandmeyer. (11)



Otra síntesis de buen rendimiento a partir del acetilguayacol es la siguiente: (11)



Procedimientos Industriales

Obtención de Vanillina a Partir de Liceres Sulfiticos Residuales y de Materiales Sólidos Lignínicos

En los países donde la obtención de celulosa es de primera importancia dentro de su panorama industrial, se ha reemplazado la obtención sintética de la vanillina por procedimientos industriales, teniendo como materia prima principal los liceres sulfiticos de dichas plantas.

Con el propósito de superar los primeros métodos aparecidos para el aprovechamiento de estos residuos, es que periódicamente y hasta en día de hoy han ido apareciendo distintos procedimientos patentados en diferentes países, con las consiguientes mejoras respecto a los primitivos. En los E.E.U.U. se ha llegado, según los últimos datos, a una producción tal que su precio ha bajado a 3 dólares la libra, abasteciendo todo el mercado interno.

A pesar de todas las patentes existentes, todos los procedimientos en uso se basan en los mismos fundamentos, siendo las modificaciones introducidas en cada uno de ellos referentes a la materia prima usada, a los productos necesarios para su extracción y purificación, y a las temperaturas y por consiguiente a las presiones de trabajo.

Los fundamentos de los métodos son los siguientes:

1º) Materia prima constituida por productos que contienen lignina (liceres sulfiticos, productos lignínicos sólidos), pues se ha comprobado experimentalmente que la fuente de vanillina en todos ellos es la lignina.

2o) Hidrólisis de los licres o materiales sólidos en medios alcalinos a presión de autoclave durante varias horas, con o sin agregados de oxidantes (se ha comprobado experimentalmente que los mismos aumentan el rendimiento final).

3o) Extracción del producto obtenido (vanillina) con solventes en medio débilmente ácido, con posterior purificación con naftas o por intermedio de la separación del solvente con SO_2HNa y posterior purificación.

Fundamentos Teóricos

Las bases de los procedimientos utilizados (citados anteriormente) se fundan en distintos trabajos de laboratorios que esclarecieron, el mecanismo de formación del producto al que está dedicado el presente trabajo.

Entre los trabajos publicados y que tratan de una manera bastante completa sobre la explicación de la formación de la vanillina, citaremos el efectuado por G.H. Tomlinson y H. Hibbert (12, 13 y 14), quienes obtuvieron dicho producto sin la utilización de oxidantes.

En la primera parte del trabajo, los autores estudiaron licres sulfúricos provenientes de maderas de pino (12), siendo dichos licres fraccionados por precipitación con Cl_2Ca y sales potásicas (lignosulfonatos de Ca y K). Estas fracciones se obtuvieron para determinar si alguna de ellas proporcionaba más vanillina que la otras.

La conclusión a que llegaron los autores es que ninguna fracción predomina sobre las demás en el rendimiento final.

En la segunda etapa(13), los autores consiguieron distintos grados de sulfonación mediante la ececión a temperaturas diferentes, a fin de determinar si esta variación en el porcentaje de azufre tiene alguna influencia en el rendimiento final del producto.

Las conclusiones de esta segunda etapa fueron que el bajo contenido de SO_2 libre daba rendimientos bajos de vanillina comparados con los de alto contenido de SO_2 .

Para las sales de Ca y K no hay diferencia en los rendimientos finales para diferentes porcentajes de S, pero hay variación para distintos porcentajes de dicho elemento en las mismas sales; a mayor porcentaje de S mayor rendimiento final, igual resultado dieron Hagglund y colaboradores.(15)

Los resultados de esta segunda etapa se pueden ver en las siguientes tablas

TABLA A

CONTENIDO EN AZUFRE DE LIGNOSULFATOS Y RENDIMIENTOS DE VANILLINA

<u>S en lignosulfatos calculado sobre material libre de Ca (%)</u>	<u>Vanillina(calculada respecto a la lignina en porcentaje)</u>
9,7	6,1
10,0	6,6
11,0	8,4

TABLA B
CONTENIDO EN AZÚCARE DE LIGNOSULFATOS Y RENDIMIENTO DE VANILLINA

S en Lignosulfatos	Vanillina(calculada respecto a la lignina en porcentaje)
4,45	3,0
4,60	3,5
5,95	4,8
3,74	2,2
5,12	3,1
6,32	4,2
7,59	4,8
5,79	3,9
6,65	5,0
7,54	5,6
9,62	6,8

En la tercera y última etapa(14), los autores estudiaron el efecto del tiempo y de los álcalis en el rendimiento final.

Los resultados fueron que la prolongación de un calentamiento moderado no mejoró el rendimiento, un aumento de temperatura bajó el mismo.

También observaron la acción de distintos álcalis, pero en cantidades equivalentes, como ser: HONa , HOK e $(\text{HO})_2\text{Ba}$.

Las conclusiones fueron: un mayor rendimiento para el uso de HOK , disminuyendo para el HONa y con un mínimo para el $(\text{HO})_2\text{Ba}$.

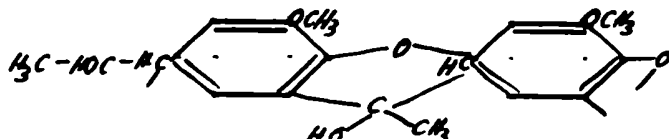
Los resultados se pueden apreciar en la siguiente tabla.

TABLA 3

Tiempo	Peso de Alkali	Peso de Vanillina Obtenida
hs.	grs.	grs.
6	47,3; (HO) ₂ Ba, 3H ₂ O	0,073
6	12 gHNa	0,123
6	16,8 gHK	0,130

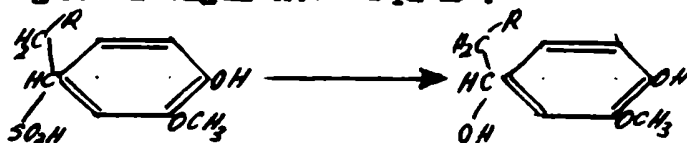
Como conclusión de este trabajo, los autores llegaron a exponer un mecanismo interpretativo de la obtención de la vanillina;

1o) La vanillina forma parte de la estructura de la lignina, esto se deduce de los resultados obtenidos y que se ven confirmados por la suposición hecha por otros experimentadores (trabajos estructurales de Freudenberg que determinó la presencia del compuesto siguiente en la lignina, encontrándolo en una proporción del 2%). (7)

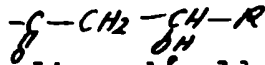


2o) Que los ácidos sulfónicos metilados dan rendimientos de aldehído vanílico, lo que se ve confirmado por la presencia del mismo en las distintas fracciones de vanillina obtenidas y que si no se encuentra en ciertos casos, es porque desaparecería dicho compuesto por intermedio de una reacción de Cannizzaro, lo que también indicaría la presencia de grupos -H libres.

3o) La vanillina se formaría a partir de ácidos sulfónicos, los cuales en medio alcalino y en caliente reemplazarían el grupo sulfónico por un grupo -H según el siguiente esquema:



Este también podría originar la presencia de un grupo aldeh



qué en soluciones alcalinas dá aldehidos, es decir que la vanillina aparecería por una reacción reversible de aldolización. (16)

Debemos agregar a estas conclusiones las que se puedan obtener de los trabajos de otros autores.

Así podemos decir que una parte de la vanillina está preformada en la estructura de la lignina y que la acción de los álcalis a presión producen la ruptura de dichas estructuras con la liberación de la vanillina, tan verosímil es este supuesto, que este producto se puede obtener por la sola acción de álcalis durante varias horas de calentamiento sin presión. (17)

El resto de vanillina se formaría por acción de los álcalis sobre las dobles ligaduras de compuestos cuya presencia se ha determinado en la lignina; el eugenol y el isoeugenol, esta acción de los álcalis se vería reforzada por los oxidantes, ya que su presencia produce un aumento en el rendimiento final. (9)

El eugenol e isoeugenol, como ya se ha descrito anteriormente, se utilizaron para la obtención de vanillina sintética.

Un aspecto más que demuestra la posible veracidad de estas conclusiones es que la madera de pino proporciona las mayores cantidades de vanillina siendo esta de las maderas que contienen mayor porcentaje de lignina. (7)

Enumeración y Breve Descripción de Procesos Industriales

La presencia de la vanillina en las leñas sulfúicas de lignina se conoce desde hace más de 60 años. En 1904 Gräfe(18), preparó por primera vez una pequeña cantidad de vanillina, tratando los líquidos sulfúicos con cal; pero las verdaderas experiencias que sirvieron de base a la actual industria son las de Kürsehner(17), quien en 1928 dió a conocer como obtuvo cantidades aprovechables de vanillina tratando líquidos sulfúicos con álcali en balón con condensador a refluje durante 1,5 hrs. y ha de pasar una corriente de aire.

Segun Kürsehner, obtuvo un rendimiento del 21% respecto a la lignina.

La vanillina se determinó colorimétricamente con fereglucinael y HCL u orcinel y H_2SO_4 , como estos reactivos no son específicos de la vanillina es inuetionable que los rendimientos publicados son muy altos.

Hönig y Ruziczka(19), encontraron que el pasaje de aire produce una disminución en el rendimiento final, esto también se ve afectado por el método usado para calentar la madera con el líquido alcalino y con la variedad de madera.

Kürsehner y Sehrnek(15), hicieron un estudio sistemático con la hidrólisis de liceres sulfúicos.

Sheruigin y Smolyaninaeva(15), calentaron 300 ml. de liceres(9% de sólidos totales) y 36 grs. de HONa durante 7 hs. con condensador a refluje obteniendo un máximo de 0,63 grs/lt.

Hägglund obtuvo también vanillina de liceres sulfúicos de paja(15).

El primer procedimiento aplicado fue el de Kürschner (en E.E.U.U.). A continuación se describen brevemente algunos métodos patentados, una descripción más detallada se da en un apéndice final del presente trabajo.

Procedimientos sin Oxidantes

- 1º) G.H. Tomlinson y H. Hibbert (13), calentaron los liceres con álcali y extrajeron la vanillina con tricloroetileno, recuperando el producto como *m*-nitrobenzohidrazona.
- 2º) Sandberg, Salvessen y Howard (20), trataron la madera, extractos de lignina o ácidos lignosulfónicos a presión con agua y álcali, separando la vanillina como derivado bisulfítico y posterior extracción con solventes.
- 3º) Hibbert y Tomlinson (21), trataron liceres con álcalis causticos y con CO₂ extrayendo finalmente con solventes.
- 4º) El último método aparece, es el aplicado por la Ontario Paper Co del Canada en sus plantas industriales (ver apéndice pag. I).

Procedimientos con Oxidantes

- 1º) Freudenberg, Lautsch y Engler (22), usaron en sus trabajos un oxidante orgánico: el nitrobenzeno.
- Este método se halla patentado por la firma Schimmel y Co (23), siendo el mismo el proceso sobre el cual se ha de fundar todo el trabajo experimental posterior.

A continuación se expone un cuadro de valores con los resultados presenta-

de per Freudenberg y colaboradores.

VANILLINA DE MADERA DE PINO, LIGNINA Y LICORES SULFÚRICOS(22)

Materia Prima	Vanillina(calculada respecto a la lignina en %)
Lignina (Madera de Pino)	19,3
Aserrín de Pino	20,9 - 24,3
Licores Sulfúricos (contenidos en lignina,5%)	17,7 - 19,7

2e) Per acción de óxidos de metales pesados.

3e) Per acción del O_2 del aire en presencia de óxidos metálicos.

4e) Per acción del aire en presencia de metales finamente divididos.

5e) Per oxidación con O_2 a presión sin catalizadores.

6e) Per acción del SO_4Cu e del Licor de Fehling, método publicado por Pearl(25).

7e) El más reciente de estos tipos de métodos es el empleado por la Sankyo Co del Japón(26).

A pesar de que el principal producto a obtener es la vanillina, también se han identificado otros productos formados directamente o per degradación de la vanillina.

Así por ej. se ha identificado, la acetovanillina(0,2%-0,3% respecto a la lignina) y el guayacol(27).

En el caso de haber usado el abete amarillo, reblo blanco y arce se obtuvieron rendimientos de aldehído siríngico(15) 2,8% y de acetosiringona (0,8%).

Labor Experimental

Descripción del Procedimiento Usado, Modificaciones Introducidas y

Ensayos Previos

La principal finalidad del presente trabajo fué poner a punto un método que permitiese la obtención de vanillina a partir de materiales nacionales baratos y de fácil obtención, y que tuviesen un buen porcentaje de lignina a fin de obtener un buen rendimiento final.

A estas características responden (aunque no en su totalidad) el aserrín de madera de Araucaria araucana y el bagazo de caña de azúcar.

El primero de estos materiales es barato y es el que contiene mayor porcentaje de lignina (comparado con otros materiales sólidos), pero tiene el inconveniente de que no se puede obtener en cantidades ilimitadas, pues el aserrín solo se podría obtener en aserraderos que utilicen dicho tipo de madera.

El bagazo tiene la ventaja de ser un material de desecho en las plantas azucareras, muy barato, y con cantidades utilizables mucho mayores que el aserrín, con respecto a éste tiene la ventaja de un porcentaje menor de lignina.

Además del interés de poner a punto un procedimiento de este tipo, otra causa del interés del presente trabajo, es que la literatura consultada no proporciona ninguna referencia sobre posibles trabajos del mismo tipo efectuados anteriormente en nuestro país, por lo que el presente sería el primero efectuado en laboratorios nacionales.

Descripción del Procedimiento Utilizado por Freudenberg y Colaboradores

Freudenberg y colaboradores indicaron en el trabajo publicado, haber tomado una muestra de 56 grs. de aserrín de pino, previamente desresinificada con alcohol-benzol(1:2), conteniendo 15 grs. de lignina y que la misma fué tratada con 600 ml. de HCl 2N y 35 ml. de nitrobenzene, en autoclave, mezclando continuamente durante 2 hs. a 130°C . El líquido alcalino retirado del autoclave se destiló en corriente de vapor de agua para eliminar el nitrobenzene remanente y la anilina formada, el material en suspensión se eliminó por centrifugación, quedando un líquido claro que se llevó a neutralidad con NaOH , luego fueron agregados unos grs. de CaH_2 , siendo el líquido extraído exhaustivamente con benzene durante 24 hs. a 200-300 mm. de presión sin tomar en cuenta el nuevo precipitado formado.

El benzene se destiló al vacío, quedando un residuo marrón que cristalizó y cuyo peso fué de 4 grs.

Con una muestra de 200 mgrs. de dicho producto se efectuaron las siguientes operaciones:

- 1º) La cantidad indicada de muestra fué extraída con agua(50 ml.) 4 o 5 veces a B.M., filtrándose los líquidos en caliente.
- 2º) La solución amarilla se trató con 300 mgrs. de nitrobenzohidrazina en 3 ml. de agua sin tomar en cuenta la turbiedad, dejando de un día para otro.
- 3º) El líquido y residuo presente fueron filtrados, secándose el residuo

al vacío a 80°C.

El compuesto formado fundió a 207°C-208°C, es decir 3°C-4°C debajo de lo normal.

El resto de vanilina se purificó por sucesivas sublimaciones.

Ensayes Previos y Modificaciones Introducidas al Método

Las causas de la elección del presente método como básico para el trabajo posterior son las siguientes:

- 1º) De todos los procedimientos industriales patentados, es del presente trabajo que se conocen todos los pasos necesarios para la obtención de la vanilina.
- 2º) Este proceso fué desarrollado por los autores sobre materiales sólidos y líquidos (aserrín de madera de pino y licres lignosulfúricos)
- 3º) De todos los trabajos publicados, es éste el que presenta los mejores rendimientos en vanilina.

El primer ensayo se efectuó siguiendo en líneas generales las indicaciones del trabajo ya citado.

Se trabajó sobre una muestra de aserrín de pino (*Araucaria araucana*) de la región subantártica, previamente desresinificada según procedimiento indicado en Wise (15), con alcohol-benzol (1:2).

El peso de la muestra fué de 56 grs. con un contenido de lignina de aproximadamente 14,8 grs.%, respecto a madera desresinificada. (ver valores obtenidos y método aplicado en apéndice pag V).

Una primera modificación introducida fué trabajar sin agitador, pero

con la misma presión y el mismo tiempo.

El arrastre con vapor, se realizó según la descripción del trabajo, reconociéndose la presencia de anilina por su reacción característica con ClONa en el destilado: color azul-violeta intenso (reacción de Runge) debido a la formación de indofenol. (16)

La segunda modificación fue la de extraer el líquido remanente, previa neutralización al tornasol, con éter etílico en ampolla de decantación en substitución del benceno a baja presión.

La idea de utilizar el éter sulfúrico se debió a una de las propiedades físicas de la vanillina: su extrema solubilidad en ese solvente.

La tercera modificación fue la de efectuar la extracción etérea en un medio ácido de H_2SO_4 , teniendo en cuenta las propiedades de ácido débil que presenta la vanillina, por lo que en un medio de ese tipo debería quedar completamente libre, y pasar fácilmente al éter.

A pesar de la reacción positiva de anilina, lo que parecía indicar la posible presencia de la vanillina, no fue posible hallar dicho producto en la etapa de purificación.

En la misma se modificaron las indicaciones del trabajo original, por considerar que se podrían hallar los mismos resultados positivos (de hallarse la vanillina presente) efectuando menos manipulaciones que las indicadas por Freudenberg.

Para ello se trató el residuo etéreo (es decir un aceite pardo remanente de la evaporación del éter) con éter de petróleo a 80°C dejando enfriar

al aire. No se obtuvieron cristales ni tampoco residuo alguno.

El empleo de éter de petróleo se consideró que debería ser efectivo por una comprobación previa con cristales de vanillina pura.

Una pequeña muestra de la misma se disolvió perfectamente a 80°C cristalizando al enfriarse el líquido, no se determinó el rendimiento.

Los resultados del primer ensayo, indicaron que la deficiencia del método seguido, a lo que contribuye sin duda alguna la falta de

agitador (nitrobeneno es un oxidante insoluble en el medio con el cual se trabajó), es lo que impidió la obtención del producto deseado.

Por estas causas se reemplazó el oxidante insoluble (nitrobeneno)

por un oxidante soluble (m-nitrobenenosulfonato de sodio), modificación

esta que también fue utilizada por un elaborador de Freudenberg; el

Dr Lautsch(24), quien trabajó durante 4 hs. entre 2at. y 4at. de presión.

El oxidante se preparó según indicaciones de Fierz-David y Blangey(28) (ver apéndice pag. VI).

Se trabajó con una cantidad de oxidante soluble equivalente a la cantidad de oxidante insoluble indicada en el trabajo de Freudenberg (162 grs. de oxidante soluble).

Los líquidos alcalinos provenientes del autoclave se llevaron a medio ácido con H_2SO_4 , reconociéndose el punto final por la aparición de un voluminoso precipitado, siempre coincidente con el cambio de color de un papel de tornasol.

Este precipitado, despues de un primer ensayo, debió eliminarse muy bien para evitar la formación de una emulsión (durante la extracción etérea) que es muy difícil de romper.

Se efectuaron 6 extracciones con éter sulfúrico, 4 en medio ácido y 2 en medio de CO_3HNa débil, el numero 6 de extracciones se indica como suficiente para que una parte alícueta del éter utilizado no deje ningún residuo sobre un vidrio de reloj por evaporación del solvente.

Los líquidos etéreos se lavaron con agua, para eliminar toda posible acidez (control con papel de tornasol), se secaron con Cl_2Ca , recuperando la mayor parte del éter por destilación a B.M., quedando una porción pequeña de líquido etéreo que se dejó evaporar, tomando el residuo aceitoso con éter de petróleo a 30°C .

Se efectuaron repetidas extracciones, hasta que una de ellas por enfriamiento no presentó residuo alguno.

Es importantísimo para la obtención de resultados positivos que los líquidos etéreos no presenten acidez, lo mismo que el residuo aceitoso a extraer con éter de petróleo.

En el supuesto caso de que este remanente de la extracción etérea haga virar un papel de tornasol azul, se agregarán pequeñas porciones de CO_3HNa sólida hasta tener un medio débilmente alcalino antes de la extracción con la nafta.

En nuestro caso se obtuvieron agujas amarillentas, que despues de dos

crystalizaciones en agua caliente, presentaran menor coherencia, con un P.F.=80º-82ºC (En tablas=80º-81ºC)

Una porción del producto se utilizó para la obtención de dos derivados cristalinos característicos; la oxima y la 2-4dinitrofenilhidrazona.

Obtención de la Oxima

La oxima se preparó según método de Hoesch y Zarzecki(5)(ver apéndice pag. VII).

El derivado oxímico obtenido, estaba constituido por cristales blanco-amarillentos, de igual morfología microscópica que los cristales obtenidos con vanilina pura.

El P.F.=115º-117ºC (En tablas=117ºC)

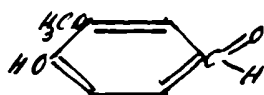
Obtención de la 2-4dinitrofenilhidrazona

Para la preparación de este derivado, se modificó levemente el procedimiento descripto por Shriner y Fuson(29), para aldehidos líquidos (ver apéndice pag.VII).

El reactivo(2-4dinitrofenilhidrazina), se preparó según indicaciones de Allen(30)(ver descripción del método en apéndice pag. VII y VIII).

Con la finalidad de comprobar si la modificación introducida era buena se realizó un ensayo con una cantidad de vanilina previamente pesada.

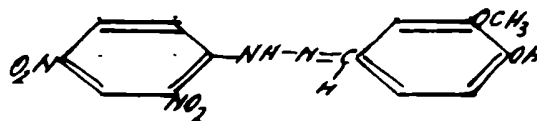
En el cuadro siguiente se pueden observar los resultados obtenidos



Vanilina

$C_8H_{10}O_3$

P.M.=152



2-4dinitrofenilhidrazona

$C_{14}H_{14}N_4O_6$

P.M.=322

De la relación entre los pesos de la vanillina y su derivado hidrazónico, se obtuvo un factor estequiométrico que permitió el pasaje del valor en peso del derivado (hidrazona), al valor en peso de la vanillina.

Este valor resultó ser = 0,48

Peso de Vanillina	Peso de la 2-4dinitro- fenilhidrazona	Vanillina recuperada	Rend.
grs.	grs.	grs.	%
1,014	2,120	1,013	99

Después de haber obtenido un rendimiento tan alto, se procedió a preparar el derivado con la vanillina proveniente del ensayo efectuado previamente, determinándose el P.F. del mismo.

P.F. hallado	P.F. corregido	P.F. tabla(2)	P.F. hallado Dr Montes
255g-256gC	262g-263gC	271gC	-263gC(31)

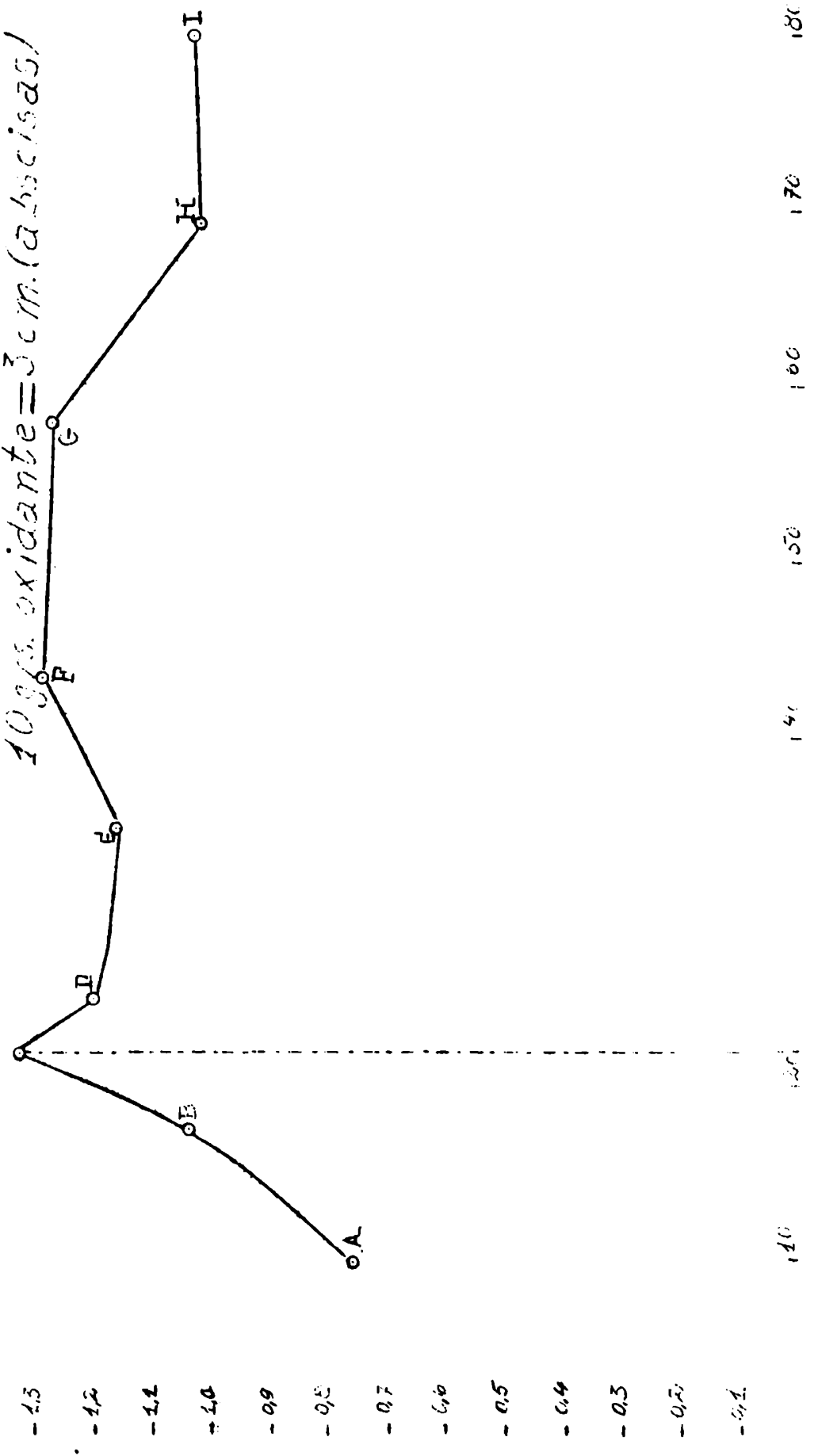
De la preparación de estos dos derivados surgen las siguientes conclusiones:

- 1o) La oxima es superior a la hidrazona, en cuanto a rapidez de preparación y a la ventaja de tener un bajo punto de fusión, lo que hace innecesaria la corrección termométrica.
- 2o) La hidrazona, salve las desventajas anteriormente enunciadas, se presenta como un compuesto muy bueno para las determinaciones gravimétricas de la vanillina, lo que se puede ver por el rendimiento obtenido con la vanillina pura, y además por ser la reacción de formación de la oxima reversible, según las indicaciones expuestas

Tendimientos de Vanillina Referidos a la Variación de Oxidante

3g vanillina / 15g oxidante

Escala: 0.1gr vanillina = 1cm. (ordenadas)
 10g oxidante = 3cm. (abscisas)



en el texto de Shriner y Fusca(29), la reacción llega a un máximo de rendimiento del 93%(5).

En base a estos ensayos realizados, se inició una segunda etapa de experimentación en la cual se trató de poner a punto el método, cuyos pasos fueran delineados anteriormente.

Para ello se trabajó con cantidades reducidas de materia prima (y por consiguiente de las otras sustancias necesarias para completar el sistema).

Se realizaron las mismas operaciones indicadas para el ensayo en grande recuperando la vanillina, en todos los casos, como derivado hidrazónico. La modificación introducida (además de la reducción en las cantidades empleadas), fue la de variar en cada ensayo uno de los componentes del sistema: la concentración de oxidante.

Las cantidades usadas y los resultados obtenidos se indican en la siguiente tabla.

Tabla I

Ensayo	Peso de oxid.	Peso del deriv.	Peso de van.	rend. resp. lignina	P.F. correct.
	grs.	grs.	grs.	%	°C
A	10,1	0,764	0,363	9,30	261g-63
B	17,6	1,044	0,501	12,70	261g-63
C	22,2	1,330	0,640	16,20	262g-63
D	25,1	1,204	0,580	14,63	263g-64
E	35,3	1,160	0,558	14,11	262g-63
F	43,5	1,290	0,624	15,81	263g-64
G	57,8	1,278	0,613	15,51	262g-63
H	60,4	1,026	0,490	12,42	263g-64
I	80,1	1,031	0,495	12,51	263g-64

En todos estos ensayos se utilizaron 15 grs. de aserrín previamente desresinificados, 161 ml. de H₂O₂ 2N, variándose la concentración de oxidante en cada ensayo con una diferencia del 2-3% en más y en menos respecto al ensayo I tomado como referencia .

La presión en todos los casos se mantuvo entre 2-4 ats.

El porcentaje de lignina en la muestra utilizada = 26,49% (calculada sobre material seco y desresinificado); para todas las muestras de aserrín se hicieron las respectivas correcciones con respecto a la humedad de las mismas.

De los resultados obtenidos y representados en el gráfico adjunto se observa la existencia de un máximo, que indica para esas condiciones del sistema la obtención de un rendimiento óptimo con respecto a los restantes ensayos.

En el mismo gráfico, debemos señalar también, que la concentración para la cual se ha obtenido el máximo, corresponde a un valor menor que el calculado por equivalencia con el dato por Freudenberg para el oxidante insoluble (nitrobeneno).

Este peso de oxidante soluble, que permite obtener un óptimo rendimiento es muy aceptable (si tenemos en cuenta que la propiedad de disolverse totalmente en el medio en que actúa), su acción sobre el aserrín es mucho más intensa que en el caso del compuesto insoluble.

Se puede también observar en el gráfico, que amplias variaciones de oxidante da lugar a diferencias entre el 2-4%, en el rendimiento. Variación esta ya indicada por Freudenberg en sus resultados.

De la tabla de valores, se llega a la conclusión de que el valor dado por la literatura para el punto de fusión de la hidrazona, parecería no ser correcto, pues el mismo no coincide con el valor hallado por nosotros en los distintos ensayos realizados, ni tampoco con el valor hallado por el Dr Montes(31), siendo este último coincidente con el presentado en este trabajo.

Titulaciones Potenciométricas de Líquidos Residuales con Soluciones

Oxidantes

Con la finalidad de completar estos ensayos, se trató de encontrar un procedimiento de tipo volumétrico, que permitiese seguir en los líquidos residuales provenientes de la extracción etérea, los valores en los rendimientos de vanilina y su posterior comparación con los hallados gravimétricamente.

Como consecuencia de haber usado un oxidante en este procedimiento, se pensó que el método a aplicar debería fundarse en la titulación del compuesto reducido presente en los líquidos ya mencionados, y que en este caso debería ser el ácido metanílico o su sal sódica. En la literatura consultada se encontró un trabajo muy conveniente para este caso; el publicado por B Singh y G. Ahmed (32)

Los mismos titularon con titulador electrónico, el ácido sulfanílico utilizando una solución valorada de NO_2Na , siendo la reacción la siguiente:



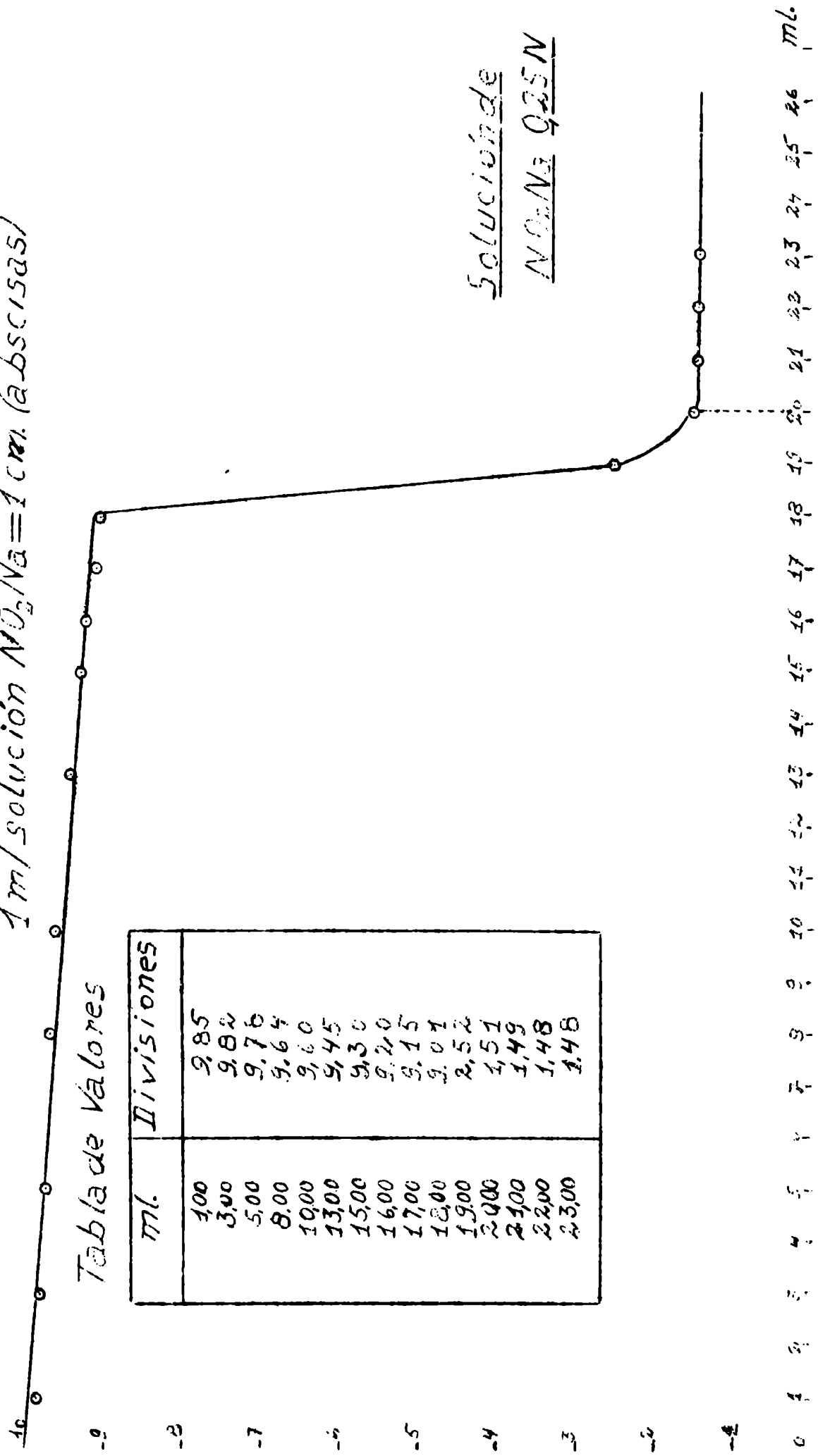
Observando esta interpretación de la acción del oxidante sobre el reductor, se ve que no hay ningún inconveniente para aceptar el mismo esquema para nuestro caso (ácido metanílico o su sal sódica).

El procedimiento usado por los autores es el siguiente:

Titulación Potenciométrica de Acido Metanilico

Divisiones

Escala: 1 división.esc. poten.=1,5 c.m (ordenadas)
 1 ml/solución $NO_2/Na=1$ cm. (abscisas)



Solución
 NO_2/Na 0.25N

Tabla de Valores

ml.	Divisiones
1.00	9.85
3.00	9.82
5.00	9.76
8.00	9.64
10.00	9.60
13.00	9.45
15.00	9.30
16.00	9.20
17.00	9.15
18.00	9.01
19.00	8.52
20.00	4.51
21.00	1.49
22.00	1.48
23.00	1.48

A un peso dado de ácido sulfanílico disuelto en agua y adicionado con HCl 4:1,19 hasta tener una concentración de 4N para el HCl, se le tituló con solución de NO_2Na M/5, siguiéndose la reacción mediante un titulador electrónico, usando electrodos de calomel y de Pt con puente salino de ClK.

Los valores obtenidos fueron llevados a un gráfico, obteniéndose la curva característica en dichos procedimientos.

En nuestro caso para determinar las posibilidades del método, se efectuó un ensayo previo con una cantidad pesada de ácido metanílico, utilizando un electrotitulado Leitz (modelo G and D), con una escala convencional de 1 a 10, siguiendo las indicaciones de los autores.

Los valores obtenidos y el gráfico obtenidos con los mismos, se pueden ver a continuación.

TABLA II

Peso de ác. metan.	Peso de ác. metan. recuperado	Rendimiento
grs.	grs.	%
0,76	0,75	99

Nota: Se utilizó una solución de NO_2Na M/5

grs de NO_2Na /lt sol. M/5 = 13,8

Volumen sol NO_2Na gastados = 20ml.

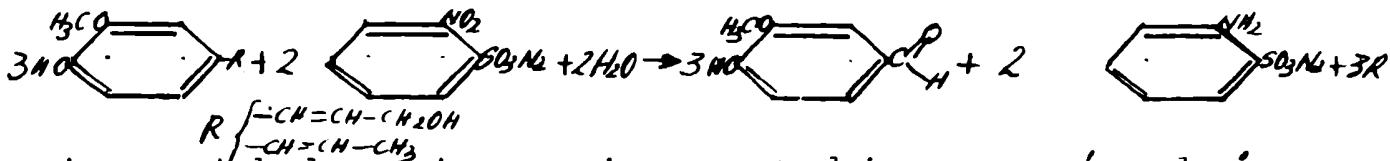
P.M. ác. metanílico = 189,11

P.M. de NO_2Na = 69,01

grs. ác. metanílico en solución = $\frac{20 \text{ ml.} \times 13,8 \text{ grs.} \times 189,11}{1000 \text{ ml.} \times 69,01}$

Per el rendimiento y el gráfico construido con los valores de la titulación potenciométrica, se consideró que el método era aceptable para ser puesto a prueba con los líquidos residuales.

Para determinar la relación existente entre el peso de ácido metanílico hallado por titulación y el peso de la vanillina proveniente de la acción del oxidante sobre las sustancias madres de la misma, se propuso el siguiente mecanismo interpretativo de dicha reacción:



este es uno de los varios mecanismos que podrían proponer (es el más simple siendo los restantes muy complicados para ser expuestos con un esquema de ese tipo).

Se puede observar que por cada 2 moles de oxidante se formarían 3 moles de vanillina.

Para el cálculo de la concentración de ácido metanílico presente en los líquidos residuales se aplicó la siguiente relación:

$$\frac{\text{ml. NO}_2\text{Na gast.} \times 13,8 \text{ grs.} \times 189,11 \text{ grs.} \times \text{dilución liq. resid.}}{2000 \text{ ml.} \times \text{ml. líquidos resid. titulados} \times 69,01 \text{ grs.}} \quad ((A))$$

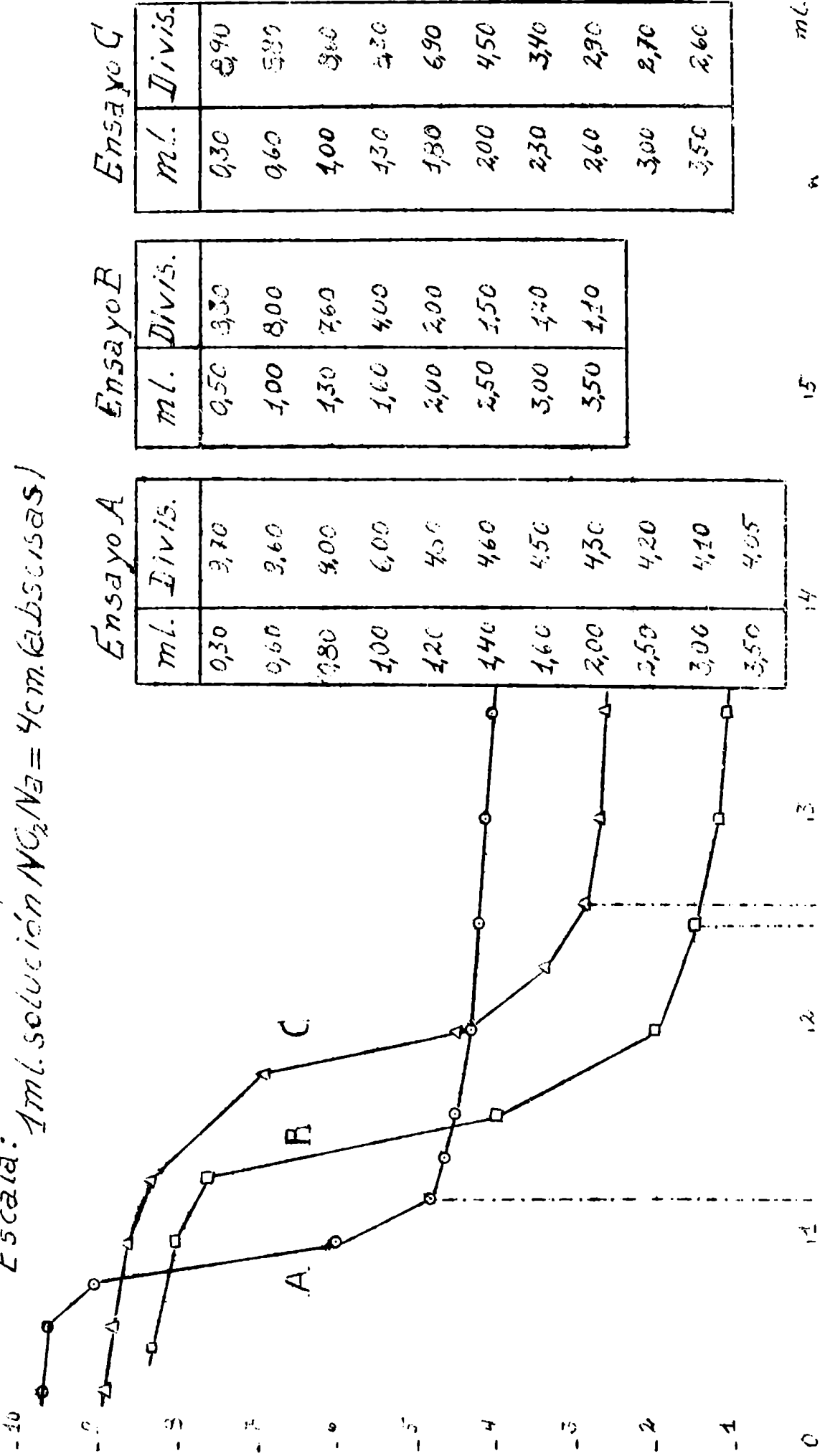
El valor que debería corresponder al peso de vanillina relacionado con el del compuesto reducido se halló multiplicando la expresión ((A)) por la siguiente relación:

$$\frac{3 \times 152 \text{ grs.}}{2 \times 189,11 \text{ grs.}}$$

Titulaciones Potenciométricas de Líquidos Residuales

Divisiones 1 división esc. poten = 15 cm. (ordenadas)

Escala: 1 ml. solución $NO_2/Na = 4$ cm. (abscisas)

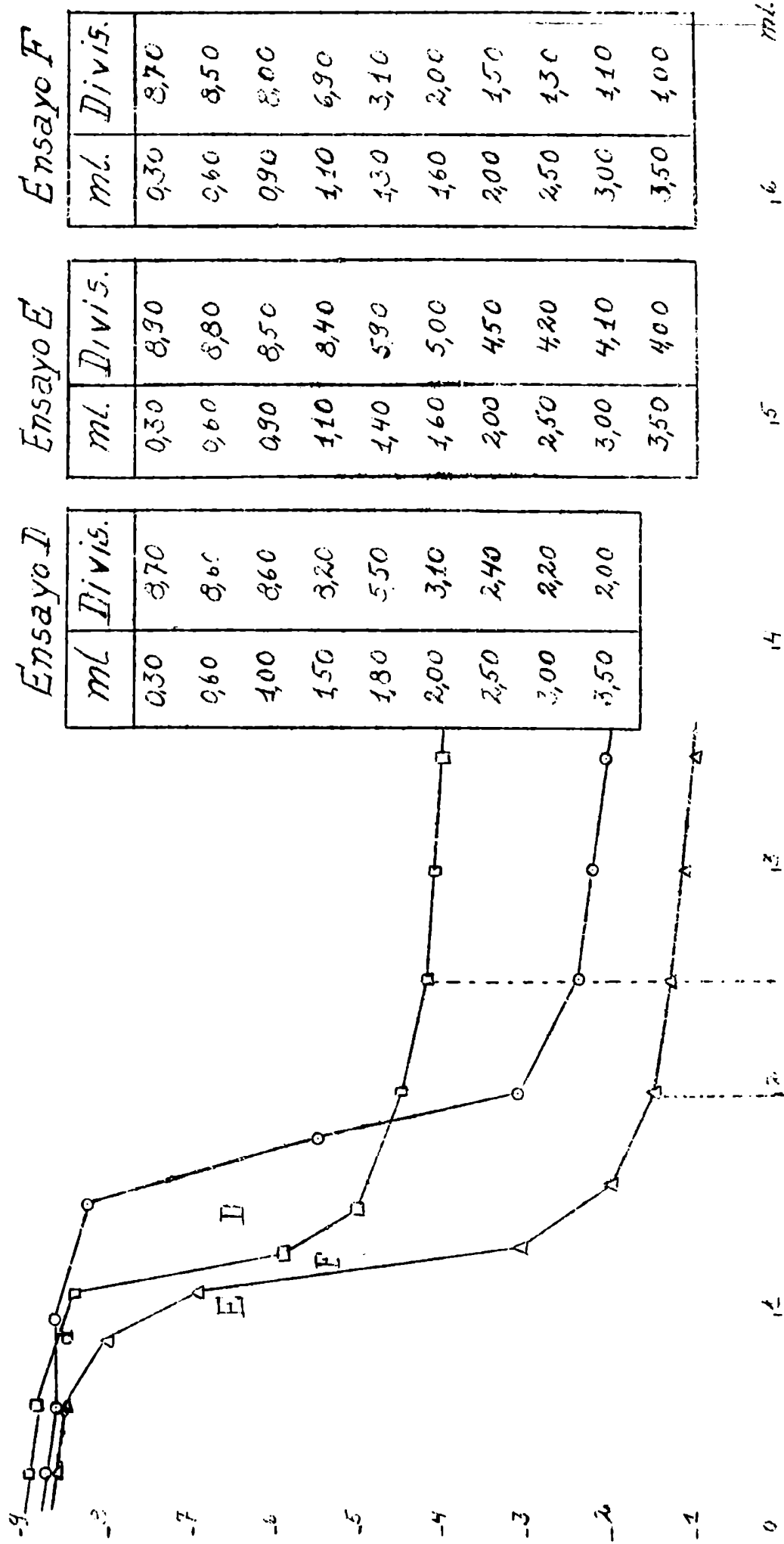


Titulaciones Potenciométricas de Líquidos Residuales

Divisiones

1 división esc. poten. 15 cm. (ordenadas)

Escala: 1 ml. solución NO_2Na 4 cm. (abscisas)

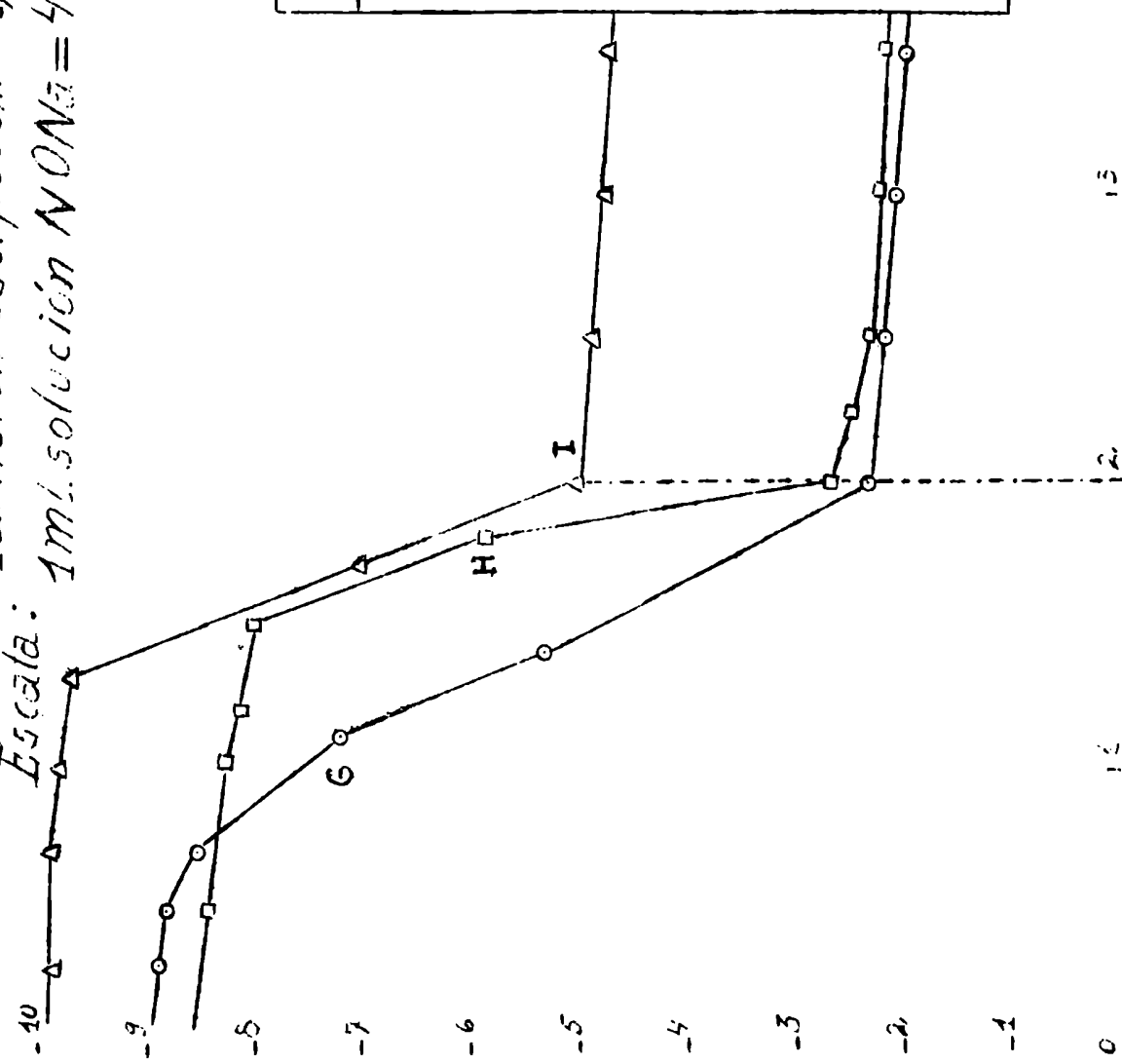


Titulaciones Potenciométricas de Líquidos Residuales

Divisiones

1 división esc. poten. = 1,5 cm (ordenadas)

Escala: 1 ml solución $\text{NO}_3^- = 4 \text{ cm}$ (abscisas)



Ensayo I	
ml	Divis.
0,51	9,90
0,70	9,85
1,11	9,80
1,31	9,78
1,70	9,01
2,11	4,96
2,50	4,85
3,01	4,78
3,51	4,72

Ensayo H	
ml	Divis.
0,51	8,41
1,00	8,22
1,20	5,11
1,51	8,02
1,80	5,86
2,01	2,74
2,20	2,51
2,50	2,30
3,10	2,20
3,50	2,11

Ensayo G	
ml	Divis.
0,50	8,90
0,51	8,30
0,70	8,50
1,10	7,20
1,41	5,20
2,01	2,32
2,51	2,20
3,01	2,10
3,50	2,01

12 13 14 15 16 ml

Las titulaciones se efectuaron con muestras provenientes de cada uno de los ensayos efectuados para estudiar la variación del rendimiento de vanillina con el cambio en la concentración del oxidante.

La tabla con los resultados obtenidos y los gráficos provenientes de la aplicación de dichos resultados se pueden ver a continuación.

TABLA IV

Ensayo	Vol solue. NO ₂ Na gast.	Dilución liq.resid.	Peso ácido metan. cal.	Peso de van. cal.	Peso de vanillina hallado
grs.	ml.	ml.	grs.	grs.	grs.
A	1,20	1000	1,04	1,10	0,368
B	2,50	1000	1,92	2,55	0,501
C	2,60	1000	2,02	2,70	0,640
D	2,50	1000	1,92	2,55	0,580
E	2,50	1000	1,92	2,55	0,558
F	1,30	1250	1,26	1,49	0,624
G	2,00	1000	1,55	1,83	0,613
H	2,00	1000	1,55	1,83	0,490
I	2,00	1000	1,55	1,83	0,495

Nota: Los pesos de vanillina dados en la tabla se refieren a 15 grs. de aserrín.

Se utilizó una solución de NO₂Na N/5; f=1,03

Como conclusiones de este ensayo podemos decir que:

1º) Aparentemente y dadas las formas de las curvas de titulación, existiría una sola sustancia reductora en los líquidos residuales pues se observa un solo salte en las mismas, debiendo ser dicho compuesto el ácido metanílico.

2o) No obstante, los valores de vanillina calculados en base al contenido de reductores (expresado en ácido metanfílico), utilizando la relación estequiométrica establecida con la reacción que se supone ocurre entre el oxidante (nitrobenzen sulfonato de sodio), y las sustancias madres de la vanillina, son mayores que los obtenidos por determinación gravimétrica de la misma (precipitación como hidrazona).

3o) Los valores hallados que se suponen corresponden al ácido metanfílico no guardan relación con las cantidades de oxidante agregados en cada ensayo, aunque es muy posible que las condiciones térmicas a que es sometido el sistema, desaparezca del medio (el compuesto reducido), por degradación en cuerpos más simples.

4o) No existe relación entre los valores de vanillina hallados gravimétricamente y por relación con el valor de reductores hallado por titulación, como así tampoco lo existe (como ya dijimos en el párrafo 3o), entre la cantidad de oxidante agregado y el valor del compuesto reducido hallado, por lo cual evidentemente no es posible determinar la vanillina formada, en base a las sustancias reductoras en el líquido residual, con las condiciones y el mecanismo aplicado a estas determinaciones.

También debemos considerar la posibilidad de que la vanillina se presente en menor cantidad que la formada a partir de las sustancias madres, como consecuencia de transformaciones posteriores que la hacen desaparecer como tal.

Obtención de Vanillina a Partir de Aserrín de Madera y Bagazo de Cana de Azucar con Modificaciones de la Presión

Esta parte final del trabajo se efectuó sobre muestras de aserrín de pino (*Araucaria araucana*), y bagazo de caña de azucar, tomando como base el ensayo C que corresponde a las condiciones y cantidades de componentes del sistema que permiten obtener el máximo de rendimiento.

Aprovechando esta etapa última del trabajo, se modificaron los valores de la presión (y por lo tanto de la temperatura), en dos de los tres ensayos que se efectuaron sobre el aserrín, a fin de determinar la posible influencia de dicho cambio en el rendimiento de vanillina.

Los resultados obtenidos se pueden apreciar en la siguiente tabla.

TABLA V

% lignina = 26,48 (para material seco y desresinificado)

Peso de oxidante	Presión	Peso de Vanillina obtenida	Rendimiento resp. a lig.	P.F.	P.F. oxima	P/F. hidra:
grs.	at.	grs.	%	°C	°C	°C
82,13	2-4	2,23	15,73	80-81	116-117	262-6
82,13	6-8	2,32	15,83	80-81	116-117	263-6
-----	6-8	0,51	3,46	81-82	117-118	263-6

Nota: En todos los casos se usaron muestras de aserrín desresinificadas con alcohol-benzol(1;2), el peso de estas muestras fué de 56 grs.

El volumen de HClNa 2N = 600ml.

De los resultados así presentados se puede concluir que:

- 1º) La modificación de la presión no es fundamental para obtener un mejor rendimiento final, ya que solo se observa un pequeño aumento

en el mismo para una mayor presión.

2o) El agregado de oxidante eleva el rendimiento en más del 12% respecto a un ensayo sin el agregado del mismo, lo que es un índice de que la presencia de un oxidante es fundamental para obtener un resultado excelente.

Con las mismas condiciones con las que se trabajaron las muestras de aserrín de madera, fueron ensayadas muestras de bagazo de caña de azúcar proveniente de la provincia de Tucumán.

Se utilizó un peso de bagazo con un contenido de lignina aproximadamente igual al de la muestra de aserrín

Los resultados están dados en la tabla expuesta a continuación.

TABLA VI

%lignina = 19,67 (para material seco y desresinado)

Peso de oxidante	Presión	Peso de Vanillina obtenida	Rendimiento resp. a lig.	P.F.	P.F. exima	P.F. hidr
grs.	at.	grs.	%	°C	°C	°C
82,13	2-4	1,38	8,58	80-81	117-118	263-6
82,13	6-8	1,42	8,87	80-81	116-117	262-6
---	6-8	---	---	---	---	---

Nota: En todos los casos se usaron muestras de bagazo desresinificadas con alcohol-benzol(1;2), el peso de estas muestras fué de 86 grs.

El volumen de HClNa 2N = 600 ml. .

De estos resultados obtenidos se llega a la conclusión que:

1o) La modificación de la presión no es fundamental, como en el caso del aserrín, para la obtención de un buen rendimiento final, y al igual

que en el caso anterior solo se obtuvo un leve aumento en el rendimiento con el aumento de presión.

2c) El agregado de oxidante es en este caso más importante que en el anterior, pues se observó que para el ensayo en blanco no se obtuvo ningún residuo cristalizabile, es decir que utilizando el bagazo es imprescindible la presencia de un oxidante para la obtención de vanillina.

CONCLUSIONES

1o) En el presente trabajo se ha puesto a punto un método de preparación de vanillina a partir de aserrín de pino (*Araucaria araucana*), de la zona subantártica, desresinificado, siguiendo en líneas generales el procedimiento descripto por Freudenberg, pero reemplazando el oxidante insoluble (nitrobeneno), por un oxidante soluble (nitrobeneno sulfonato de sodio), para evitar el uso de agitador; modificándose también el procedimiento de extracción y purificación.

2o) Los resultados obtenidos concuerdan en general con los del autor ya citado, notándose únicamente que se necesitaría una menor proporción de oxidante soluble que el calculado por equivalencia al valor en peso de nitrobeneno usado por Freudenberg.

3o) Se prepararon los derivados más conocidos de la vanillina (oxima y 2-4-dinitrofenilhidrazona), encontrándose que el segundo de los derivados es el más conveniente para su desaje; en la determinación del punto de fusión del mismo, se encontraron valores en todos los casos, coincidentes con los publicados por el Dr Montes en el trabajo citado, y discordantes para ambos casos con el valor de tablas.

4o) Los mejores rendimientos obtenidos para el aserrín de pino varían entre el 15,83% y 15,73% respecto a la lignina, mientras que en condiciones similares para el bagazo de caña de azúcar se obtuvieron valores entre el 8,87% y 8,58% respecto a la lignina, (en ambos casos la lignina se determinó por el método de la U.S. Forest Products

Laboratory.

Esta diferencia en los valores puede ser debida a que las condiciones óptimas para el aserrín no lo sean para el bagazo, e bien que la lignina del bagazo sea estructuralmente diferente de la del aserrín.

5o) Un apreciable aumento en la presión, se le produce una leve mejoría en el rendimiento (para el aserrín y el bagazo), por lo que la presión no parece ser de fundamental importancia para un aumento en los valores finales.

Esta pequeña diferencia a favor de un aumento de la presión, creemos que no se justificaría en una instalación industrial, ya que ello demandaría una complicación en la instalación y un mayor consumo de combustible.

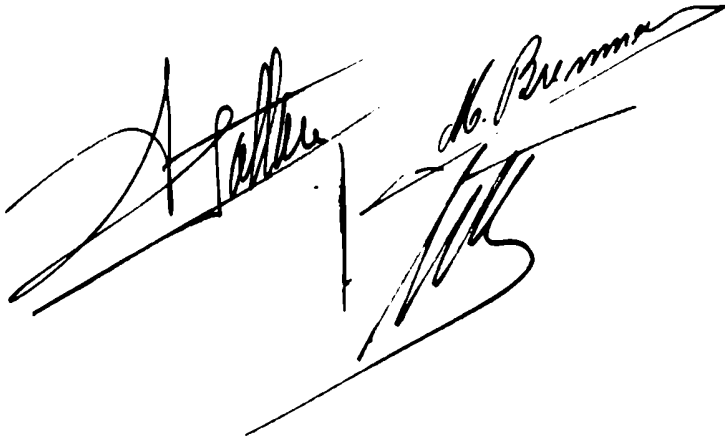
6o) Es evidente que la presencia de un oxidante aumenta el rendimiento en la madera de pino, confirmando así los datos de la literatura.

Llama la atención que el bagazo, trabajado sin oxidante, no halla dado un resultado positivo, lo cual haría pensar en que es más verosímil la segunda de las suposiciones enunciadas en el punto cuarto.

7o) No fué posible aplicar la titulación potenciométrica con un oxidante como el NO_2Na , para calcular el rendimiento de la operación en vanillina a partir del ácido metanílico en los líquidos residuales, ya que no existe relación entre el contenido en reductores de los líquidos, la cantidad de oxidante agregada, y el peso de vanillina

hallado por intermedio del compuesto reducido y el obtenido por gravimetría.

8c) En base a los datos suministrados por la literatura y a los resultados positivos del presente trabajo, se supone no existirá ningún inconveniente en la aplicación del procedimiento ensayado, para la obtención de vanillina en materias primas sólidas, sobre materiales líquidos provenientes de la fabricación de celulosa (liceres sulfíticos)



APPENDICE

PROCEDIMIENTOS SIN OXIDANTES

1a) G.H. Tomlinson y H. Hibbert(13), calentaron los liceres sulfúricos con álcali, acidularon, y extrajeron con tricloroetileno, luego añadieron hidrazida del ácido *m*-nitrobenzoico.

Obtuvieron un producto con 1/3 de metaxilos que se calculó como vanilina-*m*-nitrobenzohidrazona.

Las mejores condiciones parecen ser; 12 grs de HClNa en 50 ml. de licer sulfúrico que se calienta durante 20 hs.

El rendimiento máximo es de 2,5 grs/lit. (5,9% respecto al contenido de lignina), y 2% sobre el peso de aserrín de madera.

2a) Sandberg, Salvessen y Howard(20), trataron la madera, extractos de lignina o liceres sulfúricos a presión con agua y un álcali, estos líquidos se sometieron a la acción del SO_2 por intermedio de una solución de SO_3HNa a un pH que no pasó de 7, hasta obtener una combinación bisulfúrica de la vanilina soluble en agua.

3a) Hibbert y Tomlinson(21), trataron los liceres sulfúricos en caliente con álcalis cáusticos y con CO_2 , obtuvieron vanilina libre extrayendo con solventes orgánicos; benceno, ClC_2H_4 , etc., y purificaron por cristalización.

4a) Método utilizado por la Ontario Paper Co; trabajan con $(HO)_2Ca$ en lugar de HClNa, el líquido y el precipitado formado se agitan con burbujeo de aire, pasando la mayor parte del vanillato de calcio

a la fase líquida, esta última se separa del residuo y se acidifica con CO_2 obteniendo la vanillina cristalina por precipitación(1952)

PROCEDIMIENTOS CON OXIDANTES

- 1o) Procedimiento de Freudenberg(los detalles han sido dados en la página 16 del presente trabajo).
- 2o) Per acción de óxidos de Cu, Ag, Hg y Pb a temperatura superior a 100°C con concentración de álcali al 10%, el rendimiento fué de 3% a 5% respecto a la lignina(7).
- 3o) Per acción del O_2 del aire en presencia de óxidos de Co, Mn, o de Cr a la temperatura de 100°C - 110°C , con álcali al 10% el rendimiento aumenta; empleando $(\text{HO})_3\text{Co}$ y manteniendo la reacción durante 48-72 hs. se llegó a un 12,5%.
- 4o) Per acción del aire en presencia de metales finamente divididos (Pt, Pd, o de carbón activado), a una temperatura superior a los 100°C el rendimiento fué del 8%-11%.
- 5o) Per oxidación a presión con O_2 o aire sin catalizadores a 105°C hasta 140°C , con álcali al 10% se obtuvo un rendimiento de 8%-9%. Este valor varió poco cuando se aumentó la temperatura y se acortó el tiempo de la reacción, así por ej. con sosa al 3,75% en corriente de aire a 20 at. y 1 h. a 135°C , se obtuvo un rendimiento del 6,2%.
- 6o) Un método con intervención del SO_4Cu y Licor de Fehling como oxidantes fué publicado por Pearl(25).

El autor publicó la siguiente tabla de resultados.

Mezcla reaccionante	Peso	Temp.	Tiempo	Peso de vanill.	Rendimiento respecto a la lignina
	grs.	°C	hs.	grs.	%
L.S. HONa SO ₄ Cu,5H ₂ O H ₂ O	40 70 80 400	160°	5	3,55	21,9
L.S. HONa SO ₄ Cu,5H ₂ O H ₂ O	50 100 125 700	102°	16	2,72	13,5
Lignina butan. HONa SO ₄ Cu,5H ₂ O H ₂ O	5 20 25 150	102°	10	0,60	12,0
Meadel HONa SO ₄ Cu,5H ₂ O H ₂ O	30 100 125 1000	102°	5	0,88	2,93
L.S.S. Sol. Fehling	10 50	102°	1	0,39	9,7
Lignina butan. Sol. Fehling	5 500	102°	3	0,69	13,8
Meadel Sol. Fehling	10 600	102°	3	0,37	3,7
L.S.S. Ca SO ₄ Cu,5H ₂ O H ₂ O	25 100 500 100	160°	8	1,57	15,6

Nota: Con Meadel y Fehling se obtiene alhído siríngico

L.S.=licores sulfúricos; L.S.S.=lic. sulf.sólidos

El licor de Fehling se preparó de acuerdo al A.O.A.C.

El autor dice haber obtenido la vanillina, por tratamiento de licores sulfúricos o el residuo sólido que se obtiene por tratamiento de estos licores con O^-Ca hasta llegar a un $\text{pH} = 10$, con lo que se consiguió eliminar los azúcares, precipitando también el Ca inorgánico.

El líquido separado del residuo sólido fué adicionado de alcohol hasta no obtener más precipitado, se filtró, y se secó el residuo utilizando el mismo en el método, previa determinación del índice de metoxilo para conocer el porcentaje de lignina del mismo.

El autor indica haber trabajado con calor y presión de autoclave en medio alcalino.

79) Método aplicado por la Sankyo Co del Japón(26).

El procedimiento consiste en tratar 50 grs. de aserrín de pino con 700 ml. de HClNa al 8%, 50 ml. de nitrobenzeno y 15 grs. de V_2O_5 a 160°C (7-8at.) durante 5 hs. y luego un arrastre con vapor de agua, el residuo se filtra y se neutraliza con H_2SO_4 , haciéndolo debilmente alcalino y extrayendo el producto con un solvente orgánico y recristalización en ligreina (rendimiento = 16,8% respecto a la lignina).

TABLA DE VALORES DE PORCENTAJES DE LIGNINA, HUMEDAD Y RESINAS

EN ASERRÍN DE MADERA DE PINO

Humedad	Substancias extraid. alcohol-benzol(1;2)	Cenizas en lignina	Lignina en mat. tal cual	Lignina en mat. libre de hum y resinas
%	%	%	%	%
7,78	1,09	1,2	23,82	26,48

TABLA DE VALORES DE PORCENTAJES DE LIGNINA, HUMEDAD Y RESINAS

EN BAGAZO DE CANA DE AZUCAR

Humedad	Substancias extraid. alcohol-benzol(1;2)	Cenizas en lignina	Lignina en mat. tal cual	Lignina en mat. libre de hum y resinas
%	%	%	%	%
7,44	2,15	no determ.	16,89	19,67

Procedimiento de Determinación de Lignina Según Indicaciones de la

U.S. Forest Products Laboratory

Se toman 2 grs. de aserrín desresinificado y seco, tratándole con 25 ml de H_2SO_4 al 72% durante 2hs. a 20°C, el residuo se pasa a un erlenmeyer y se diluye con agua hasta una concentración del 3% en H_2SO_4 , se calienta a reflujo durante 4hs., se filtra y se lava hasta que no quede ácido libre, se seca y se pesa.

Si se desea hacer una determinación más precisa, se calcina el residuo en un crisol inatacable por el H_2SO_4 , pesando las cenizas, por diferencia se halla el valor más exacto de lignina.

PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DEL m-NITROBENCENSULFONATO DE SODIO(28)

Se echan en cuidado 123 grs. de nitrobenzene en tres veces su peso de oleum de 25% de SO_3 , a 70°C .

Se calienta rapidamente la mezcla a 100°C - 110°C , no debe calentarse más porque puede ocurrir de golpe una carbonización.

Introducido todo el nitrobenzene se mantiene la temperatura a 110°C - 115°C , hasta que una muestra echada en agua no presente más olor a nitrobenzene. Si no se termina la sulfonación en $1/2$ h. se agrega gota a gota, 50 grs. de oleum y si es preciso despues de $1/2$ hora otro tanto.

Se deja enfriar y se echa sobre 500 grs. de hielo con buena agitación mecánica, hasta que se disuelve todo excepto un poco de sulfona; agitando continuamente se agregan pequeñas porciones 200 grs. de ClNa , separándose la sal sódica como pasta espesa que se hace más fluida prosiguiendo la agitación.

Despues de 10 hs. se filtra y se prensa la sal en un trape de algodón durante varias hs. en una prensa; tecnicamente se emplea tal cual, pudiéndose obtener más pura per recristalización en agua caliente

En la preparación de este producto se obtuvo un rendimiento del 30% respecto del teórico

PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE LA VANILINEXIMA (5)

Se disuelven 12 grs. de vanilina en 50 ml. de HClNa 2N y se agrega una solución acuosa concentrada de elerhidrato de hidroxilamina, se deja 2 hs. a temperatura ambiente y se acidifica hasta reacción debilmente ácida, extrayéndose varias veces con éter sulfúrico, la solución etérea se seca con Cl_2Ca , se concentra y se agrega xilol hasta comienzo de turbidez, con lo que al seguir evaporando el éter se separa la oxima, por enfriamiento del xilol, como un polvo debilmente amarillo con un rendimiento del 93% del teórico. Recristalizado en xilol se le obtiene como fuertes agujas amarillas que funden a 117°C.

PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE LA 2-4dINITROFENILHIDRAZINA (29)

Y DEL DERIVADO HIDRAZÓNICO (30)

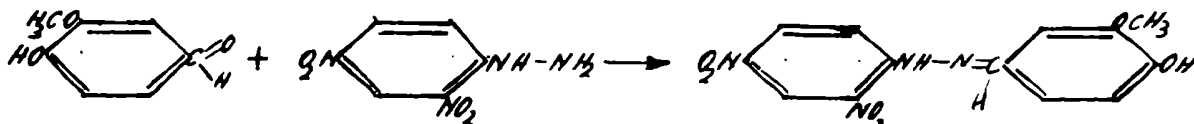
La 2-4dinitrofenilhidrazina se obtiene por suspensión de 7 grs. de $SO_4N_2H_4$ en 25 ml. de agua caliente, luego se agregan 17,5 grs. de CH_3COOK y se calienta a ebullición durante 5 min., se enfría y se agregan 15 ml. de alcohol, se filtra y se lava el residuo con 13 ml. de EtOH, el filtrado se agrega a una solución de 10,1 grs de $Cl(N_2)_2C_6H_3(1,2,4)$, disuelto en 50 ml. de alcohol y se calienta durante 1 h. a reflujo.

Se deja enfriar y se filtra, se lava con un peso de alcohol caliente y luego con agua fría debiéndose obtener un peso de 7 grs. del producto final. El rendimiento práctico fué de 6 grs. es decir un 86%.

La obtención de la hidrazona se efectúa mezclando 1,5 grs, del compuesto hidrazínico con 2 ml. de aldehído en 100 ml. de alcohol llevándose esta mezcla a ebullición, al comenzar esta se saca la llama y se agregan 2 ml. de HCl concentrado, el color cambia y la solución se aclara, llevándose nuevamente a ebullición durante 2-5 min.; se deja enfriar a temperatura ambiente, separándose los cristales por filtración, se lavan con un poco de alcohol frío y se recristalizan en EtOH, acetato de etilo o CH_2Cl_2 caliente.

El cambio introducido en este procedimiento es el cálculo del valor en peso del derivado hidrazínico necesario para un dado peso de vanilina, ya que el método está dado para aldehídos líquidos.

El cálculo se efectuó en base a la siguiente expresión estequiométrica



P.M. vanillina = 152

P.M. 2-4dinitrofenilhidrazina = 218

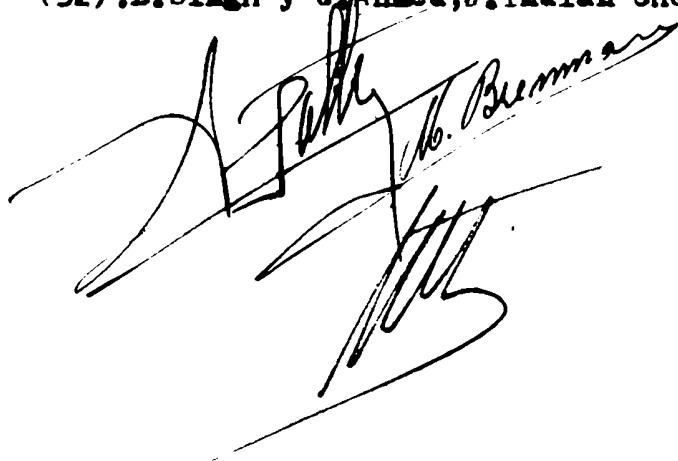
grs de hidrazina para 1 gr. de vanillina = $\frac{218 \text{ grs} \times 1 \text{ gr.}}{152 \text{ grs}} = 1,44 \text{ grs}$

BIBLIOGRAFIA

- (1); Richter Organische Chemie, 2 Band, 2a Parte, pag 380
- (2); Huntress y Mulliken, Identification of Organic Compounds, 1:0050.
Order 1, (1941)
- (3); Knoevenagel E; Ann, 402, 121, (1913)
- (4); Keenan; J. Assoc. Oficial Agr. Chem, 13, 390-396, (1930)
- (5); Heesch y Zazecki; Ber, 50, 463, (1917)
- (6); Berl-Lunge-D'ans; Métodos de Análisis Químicos Industriales, tomo IV
1084, 1209, (1945)
- (7); Revista Afinidad; 214-217, Sept-Oct 1945
- (8); Pat Alemana 224071, Richter Org. Chem; II Band, 1a Parte, 364
- (9); Chem. Ztg; 54, 817, 839, (1930)
- (10); Chem. Ztg, 52, 379, (1928)
- (11); Karrer; Tratado de Química Orgánica, 580, (1946)
- (12); G.H. Temlinson y H. Hibbert; J. Am. Chem. Soc, 58, 340-345, (1936)
- (13); G.H. Temlinson y H. Hibbert; J. Am. Chem. Soc, 58, 345-348, (1936)
- (14); G.H. Temlinson y H. Hibbert; J. Am. Chem. Soc, 58, 348-353, (1936)
- (15); Wise L.E.; Weed Chemistry, 262, 321-325, 642, (1946)
- (16); Usherwood; J. Chem. Soc, 123, 1717, (1923)
- (17); K. Kürschner; Chem. Ztg, 31-32, 355, (1942)
- (18); V. Gräfe; Monatsh, 25, 987, (1904)
- (19); M. Hönig; y W. Ruziczka; Z. angew. Chem, 44, 845, (1931)
- (20); L.T. Sandberg, J.R. Salvessen y G.C. Howard; U.S. Patent 2.057.117, (1936)
U.S. Patent 2.104.701, (1938)

FOI b7A

- (21); G.H. Tomlinson y H. Hibbert; U.S. Patent 2.069.185, (1937)
British Patent 465.708, (1937)
- (22); K. Freudenberg, W. Lautsch y K. Engler; Ber, 73, 457, (1940)
- (23); U.S. Patent 2.187.366, (1940)
- (24); W. Lautsch, E. Plankenborn y F. Flink; Angew Chem., 53, 450-452, (1940)
- (25); J.A. Pearl, J. Am. Chem. Soc., 64, 1429, (1942)
- (26); C.A.; 46, 9844^h
- (27); J.K. Bushland, G.H. Tomlinson y H. Hibbert; J. Am. Chem. Soc., 59, 597, (1937)
- (28); H.F. Fierz-David y L. Blangey; Farbenchemie, pag. 196, 7ª edición
- (29); R.L. Shriner y R.C. Fuson; The Systematic Identification of Organic Compounds, 140-143, 2ª edición
- (30); J. Allen; J. Am. Chem. Soc., 52, 2955, (1930)
- (31); A. L. Mentch; Anales de la A.C.A., 273, Dic 1952
- (32); B. Singh y G. Ahmed; J. Indian Chem. Soc., 415-420, (1938)

The image shows several handwritten signatures and scribbles in black ink. One signature is clearly legible as "A. L. Mentch". There are other more stylized signatures and large scribbles below it, some of which appear to be crossed out or written over.