

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

OBTENCION DE VAINILLINA A PARTIR
DE
ACEITE ESENCIAL DE CLAVO

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Ingeniero Quimico Industrial
P R E S E N T A N
MA. AURELIA B. FLORES F.
JOSE LUIS QUINTANAR C.

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DIVISION DE SISTEMAS DE TITULACION

SECRETARIA
DE
EDUCACION PUBLICA

México D.F. 23 de Abril de 1982

MARIA AURELIA BRIGIDA FLORES FUENTES,
C. JOSE LUIS QUINTANAR CEREZO,
Pasante de Ingeniero QUIMICO INDUSTRIAL. 1974-1978
Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional en la opcion TESIS COLECTIVA
es propuesto por el C. ING. MARIA LUISA BECERRA SANTIAGO quien sera el responsable
de la calidad de trabajo que usted presente referida al tema "OBTENCION DE VAINILLINA A PARTIR
DEL ACEITE ESENCIAL DE CLAVO."

El cual deberá usted desarrollar de acuerdo con el siguiente orden

- RESUMEN.
- I.- INTRODUCCION.
 - II.- GENERALIDADES.
 - III.- EXPERIMENTACION.
 - IV.- RESULTADOS Y PROYECCION DE LA DEMANDA DE CONSUMO
 - V.- CONCLUSIONES.
- BIBLIOGRAFIA.

ING. JOSE LUIS MARTINEZ ZENDEJAS.
El Jefe del Departamento de Opcion

ING. MARIA LUISA BECERRA SANTIAGO
El Profesor Orientador

DRA. BEATRIZ TRUJILLO LUEVANO.
El Jefe de la Division de
Sistemas de Titulacion

DR. HECTOR F. MARTINEZ FRIAS.
El Director de la Escuela

A Dios:

Por lo que soy y por todo lo que tengo.

Aurelia
José Luis.

A mis Padres:

Carmen Fuentes R.
Manuel Flores G.
Con cariño y agradecimiento.

A mis hermanos
Por su apoyo constante.

A mis amigos
Por su valiosa amistad.

Aurelia.

A mis Padres:

*Petra Cerezo Rosas
Hermilo Quintanar Soriano
Con infinito cariño y agradecimiento.*

*A mis hermanos
Con sincero afecto,
Por su apoyo constante.*

*A mis amigos
Por su inapreciable amistad.*

José Luis

Agradecemos las facilidades brindadas para el desarrollo del presente trabajo a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, del Instituto Politécnico Nacional.

*Agradecemos sinceramente
la ayuda que nos brinda-
ron en la elaboración --
del presente trabajo:*

SOLO LECTURA

Ing. María Luisa Becerra S.

Ing. Lilia Palacios L.

M. en C. Rubén Pérez.

Sr. Francisco Sosa.

C O N T E N I D O

	RESUMEN	1
CAPITULO I	INTRODUCCION	1
CAPITULO II	GENERALIDADES	4
2.1.	Aceite esencial de clavo	5
2.2.	Eugenol	7
2.2.1.	Especificaciones de eugenol	7
2.3.	Vainillina	9
2.3.1.	Propiedades físicas	10
2.3.2.	Propiedades químicas	11
2.3.2.1.	Principales reacciones de la vainillina	13
a).	Reacciones de vainillina como aldehído	13
a.1).	Reacciones de condensación	13
a.2).	Reacciones de reducción	17
a.).	Reacciones de oxidación	19
b.).	Reacciones de vainillina como fenol	20
b.1).	Formación de sales	20
b.2).	Formación de éteres	21
b.3).	Formación de ésteres	22
c.).	Reacciones en el núcleo aromático	23

c.1).	Reacciones de sustitución electrofílica	23
c.2).	Reacciones de oxidación	25
d).	Reacciones de vainillina como éter	25
2.3.3.	Métodos de obtención	26
2.3.3.1	Procesos de extracción por solventes	26
a).	A partir de la vaina de vainilla	28
b).	A partir de resinas	28
c).	A partir de bálsamos	28
d).	A partir de cáscara de papa	28
e).	A partir de la remolacha de azúcar	29
2.3.3.2.	Procesos de síntesis	29
a).	A partir de lignina y sus derivados	29
b).	A partir de guavacol	30
c).	A partir de pirocatequina u orto difenol	31
2.3.3.3.	Procesos mixtos	32
a).	Síntesis de Tiemann y Haarmann, a partir de la coniferina	32
b).	Síntesis de Lairé, a partir de eugenol	32
c).	Síntesis de Williamson, a partir de safrol	35
2.3.4.	Selección y estudio del método empleado	35

2.3.4.1.	Isomerización de eugenol	36
2.3.4.2.	Oxidación de isoeugenol	38
CAPITULO III	EXPERIMENTACION	41
3.1	Introducción al trabajo experi- mental	42
3.2.	Equipo y material utilizado	44
3.3.	Reactivos y solventes	44
3.4.	Procedimiento	46
3.4.1.	Obtención de isoeugenol	46
3.4.1.1.	Isomerización	46
3.4.1.2.	Separación de isoeugenol de los productos de reacción	46
3.4.2	Obtención de vainillina	50
3.4.2.1.	Oxidación	50
3.4.2.2.	Separación de la vainillina de los productos de reacción	51
3.4.2.3	Purificación de la vainillina	53
CAPITULO IV	ANALISIS DE RESULTADOS Y PROYEC- CION DE LA DEMANDA DE CONSUMO	60
4.1.	Análisis de resultados	61
4.2.	Proyección de la demanda de con- sumo de vainillina	97
4.2.1.	Análisis de la tendencia del con- sumo aparente	98

4.2.2.	Selección de la tendencia del consumo aparente	104
CAPITULO V	CONCLUSIONES	109
	APENDICE	111
	Determinación de eugenol e isoeugenol	112
	Desarrollo experimental	113
	Preparación de las curvas de calibración	116
	BIBLIOGRAFIA	123

R E S U M E N

El presente trabajo tiene como objetivo la obtención de vainillina, empleando aceite esencial de clavo como materia prima.

Este trabajo se inicia con una investigación bibliográfica de: 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (vainillina), 2-metoxi-4-(2-propenil) fenol (eugenol) y 2-metoxi-4-(1-propenil) fenol (isoeugenol), en las publicaciones del Chemical Abstracts y se seleccionan algunos artículos para consulta.

En el Capítulo de Generalidades, se describen las principales características del aceite esencial de clavo, del eugenol y de la vainillina. También, se enumeran los diferentes métodos de obtención de la vainillina.

Para la obtención de la vainillina, en el laboratorio, se selecciona el método de Síntesis de Lairé a partir de eugenol, de acuerdo a las condiciones de trabajo disponibles.

La fase experimental se efectúa isomerizando eugenol en medio alcalino con reflujo, a condiciones atmosféricas. El isoeugenol obtenido se oxida en medio alcalino con reflujo, también a condiciones atmosféricas.

El procedimiento del método anterior, se modifica va---

riando el tiempo de reacción así como la materia prima, va que se parte de aceite esencial de clavo en lugar de eugenol. Otra variación importante es que la síntesis de la vainillina se efectúa en un solo paso de oxidación directa de la materia prima.

Todas las separaciones se controlan por medio de cromatografía en capa fina. La identificación y cuantificación de los productos que se usaron como materia prima y de los productos obtenidos, se realiza por espectrofotometría infrarroja y ultravioleta.

Los resultados de cada lote se reportan en tablas para su mejor comprensión.

Se efectúa un breve estudio de la proyección de la demanda de vainillina a diez años.

Los rendimientos obtenidos, en algunos lotes, son ligeramente superiores a los reportados en la bibliografía.

C A P I T U L O I

I N T R O D U C C I O N

SOLO LECTURA

C A P I T U L O I
I N T R O D U C C I O N

La vainillina es un producto que se encuentra en la naturaleza, principalmente en los frutos de la vainilla, en la remolacha azucarera y en varios bálsamos y resinas.

El primer método de obtención de la vainillina fue la extracción directa a partir de los vegetales.

Los primeros procedimientos industriales para la obtención de vainillina se fundaban en métodos de semi-síntesis a partir de productos naturales. Tiemann y Haarmann la sintetizaron de la coniferina en 1874. Posteriormente se preparó a partir de eugenol.

Más tarde, los diferentes métodos de obtención de vainillina a partir de la lignina o sus derivados, empezaron a tener auge. Pollacsek obtuvo pequeñas cantidades de este producto en 1898; Grafe también consiguió un bajo rendimiento en 1904; Kurschner obtuvo de 5 a 10% de vainillina en 1928. Honig, Ruziczka y otros modificaron el método de Kurschner, obteniendo mejores resultados.

La producción de vainillina a partir de estos productos era relativamente tan barato que la fábrica Salvo Chemical -

Corporation en Roth Schild, Wis., empezó a emplear el método de Marathon-Howard desde 1937. Tomlinson y Hibbert estudiaron un procedimiento diferente que pusieron en práctica en la fábrica Howard Smith Chemicals, Ltd., en Cornwall Ontario, al mismo tiempo que la operación de la Salvo, con un rendimiento de 6%. En el período comprendido de 1940 a 1943, otros obtuvieron hasta el 20% de vainillina, mejorando las condiciones del procedimiento Howard Smith.

En la fábrica Ontario Paper Company en Thorold Ontario, se empezó a usar un procedimiento continuo de producción y el rendimiento es mayor que el predicho por la teoría.

Actualmente, la vainillina ha adquirido una mayor importancia en la Industria Química, específicamente en la industria Alimenticia, Farmacéutica y de Perfumería y de cosméticos.

Aunque el consumo de este producto en México es mayor de 65 toneladas al año, actualmente se tiene que importar en su totalidad. De aquí surge la necesidad de investigar métodos que hagan posible la producción industrial de vainillina.

El Presente trabajo trata de contribuir, de alguna forma, a la independencia tecnológica de nuestro país.

C A P I T U L O I I

G E N E R A L I D A D E S

SOLO LECTURA

C A P I T U L O I I
G E N E R A L I D A D E S
2.1.- ACEITE ESENCIAL DE CLAVO

El aceite esencial de clavo^{19,61} es un producto natural que se obtiene del árbol de clavo; principalmente, de los botones, de las hojas y del tallo. La obtención puede ser por destilación con vapor de agua o por extracción con solventes.

El árbol es de clima tropical, originario de las Islas Molucas y Filipinas. Actualmente se cultiva, en grandes cantidades, en Zanzíbar y en la Costa Oriental de Madagascar. Su nombre científico es *Eugenia Caryophyllata*, de la familia de las Myrtáceas.

El aceite se usa como anestésico y constituye un remedio común para el dolor de muelas. Su Principal componente es el eugenol, por lo que es la mayor fuente de obtención de éste.

En la tabla 2.1 se mencionan las características y componentes de los diferentes tipos de aceite, según la parte - de la planta de donde se extrae.

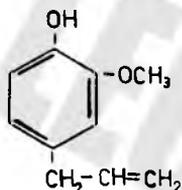
Las asociaciones United States Pharmacopeia (USP)⁵⁸, Association of Official Agricultural (Analytical) Chemists (AOAC)³, Essential Oil Association (EOA)⁹, y otras, normalizan las especificaciones del aceite esencial de clavo.

TABLA No. 2.I CARACTERISTICAS DE ACEITE ESENCIAL DE CLAVO.

TIPO DE ACEITE	SOLUBILIDAD	GRAVEDAD ESPECIFICA A 20 °C	ROTACION ANGULAR	INDICE DE REFRACCION A 20 °C	METALES PESADOS (%)	APARIENCIA	CONTENIDO DE EUGENOL (%)	CONTENIDO DE ACETATO DE EUGENOL (%)	CONTENIDO DE CA RIOFIENO	OTROS COMPONENTES	EMPAQUADO Y ALMACENADO
DE BOTONES DE CLAVO	100 ml. aceite en 200ml. de alcohol etílico 70%	1.038-1.060	No excede de: -1.5°	1.527-1.535	0.004	Líquido oscuro, o ligeramente amarillo. Olor y sabor a clavo.	70 - 90	7 - 17	5 - 12	Oxido de cariofileno, Metilsalicilato, Metil-N-amil-cetona, alcohol metílico, Furfural, Benzoato de metilo, Metil-N-heptil-cetona, Metil-N-amilcarbamol, Alcohol Furfurílico, - Metil furfural, Metil-N-heptil-carbimol, Vanilina, Nafteoleno, Alcohol Sesquiterpeno	EN FRASCOS BIEN CERRADOS Y NO EXPUESTOS AL CALOR EXCESIVO.
DE HOJAS DE CLAVO		1.036-1.046	0° a -2°	1.5310-1.5350	TRAZAS	Recientemente destilado es de color amarillento pálido, en contacto con hierro se oscurece y adquiere un color púrpura o café.	65 - 85	—	—		
DE TALLOS DE CLAVO		—	—	—	—	—	Líquido de color amarillento pálido	65 - 96	—		

2.2.- EUGENOL

Es un líquido incoloro o amarillo pálido con intenso olor a clavo y un sabor picante a especias. Es el principal constituyente del aceite esencial de clavo³⁶; también se encuentra en los aceites de pimienta, jamaica y en el de las hojas de canela. Químicamente se considera un fenol³⁶ y recibe los nombres de 2-metoxi-4-(2-propenil) fenol o 4- alil -2-metoxifenol. Tiene un peso molecular de 164.2 gramos/gramo mol, y su estructura molecular es:



El eugenol se isomeriza y se convierte en isoeugenol cuando se calienta con hidróxido de potasio en exceso o con platino⁵³ sobre carbón activado como catalizador. Es un material de partida en la obtención de vainillina. Se usa en perfumes y sabores en sustitución de la esencia de clavo, y como anestésico local suave en dolor de muelas.

2.2.1.- Especificaciones del eugenol⁵⁶

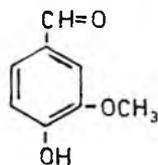
Fórmula condensada: $C_{10}H_{12}O_2$
 Categoría: Analgésico dental.

Apariencia:	Líquido incoloro o ligeramente amarillo con olor intenso a clavo. Al exponerse al aire se -- obscurese y espesa. Es óptica- mente inactivo.
Solubilidad:	Ligeramente soluble en agua; mis- cible en todas pporciones con alcohol etílico, cloroformo, -- éter y aceites fijos. Una par- te de eugenol se disuelve en dos partes de alcohol etílico al -- 70%.
Gravedad específica a 25°C:	1.064 a 1.070
Rango de destilación:	Destila entre 250°C y 255°C con una pureza no menor del 9%
Índice de refracción a 20°C:	1.540 a 1.542
Metales pesados:	0.004%
Empacado y almacenado:	Se conserva en recipientes bien cerrados, resistentes a la luz.

2.3.- VAINILLINA.

La vainillina³⁹ es una substancia olorosa que se encuentra en la naturaleza, principalmente, en la vaina de vainilla, y en menor proporción en los bálsamos de Tolú y Perú, algunas resinas, cáscara de papa, remolacha azucarera, benjuí de Siam, aceite esencial de clavo y otros aceites. Se obtiene sintéticamente a partir de eugenol, guayacol, coniferina, safrol y pirocatequina. También se obtiene de la lignina degradada la que a la vez se obtiene de los líquidos sulfúricos residuales en el tratamiento de la madera para fabricar papel.

Tiene un peso molecular de 152.14 gramos/gramo mol y su estructura molecular es:



Cristaliza en forma de prismas blancos o ligeramente amarillentos, y tiene un olor y sabor a vainilla; se ve afectada por la luz y sus soluciones acuosas son ácidas; se le conoce también como: Vanilina, aldehído vanílico, aldehído metil protocatéquico, protocatecoaldehído-3-metil éter,

éter 3-metílico del aldehído protocatéquico. El nombre que se le asigna (IUPAC)³⁶ es 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído.

2.3.1.- PROPIEDADES FISICAS^{27,28}

Punto de fusión:	80 a 83°C
Punto de ebullición:	285°C
Gravedad específica:	1.056 a 20°C
Calor de dilución:	5.2 cal./mol en agua a dilución infinita.
Calor de neutralización:	9.26 cal/mol cuando un mol de vainillina disuelta en 30 l. de agua se neutraliza con --- NaOH 0.2N.
Calor de combustión:	914.7 cal./mol a presión constante o 9.144 cal./mol a volumen constante.
Solubilidad:	1 g. de vainillina en 100 g. de agua a 14°C ó 5 g. en 100 g. de agua a 75°C. 4.5 g. de vainillina en 100 g. de glicerol a 25°C. 23 g. de vainillina en 100 g. de glicol propilénico a 25°C. Muy soluble en alcohol etílico, acetona y éter. Soluble en piridina, cloroformo, sulfuro de carbono

ácido acético glacial y en --
 las soluciones de hidróxidos
 de metales alcalinos, así co-
 mo en otros solventes orgáni-
 cos.

Presiones de vapor a diferentes temperaturas:

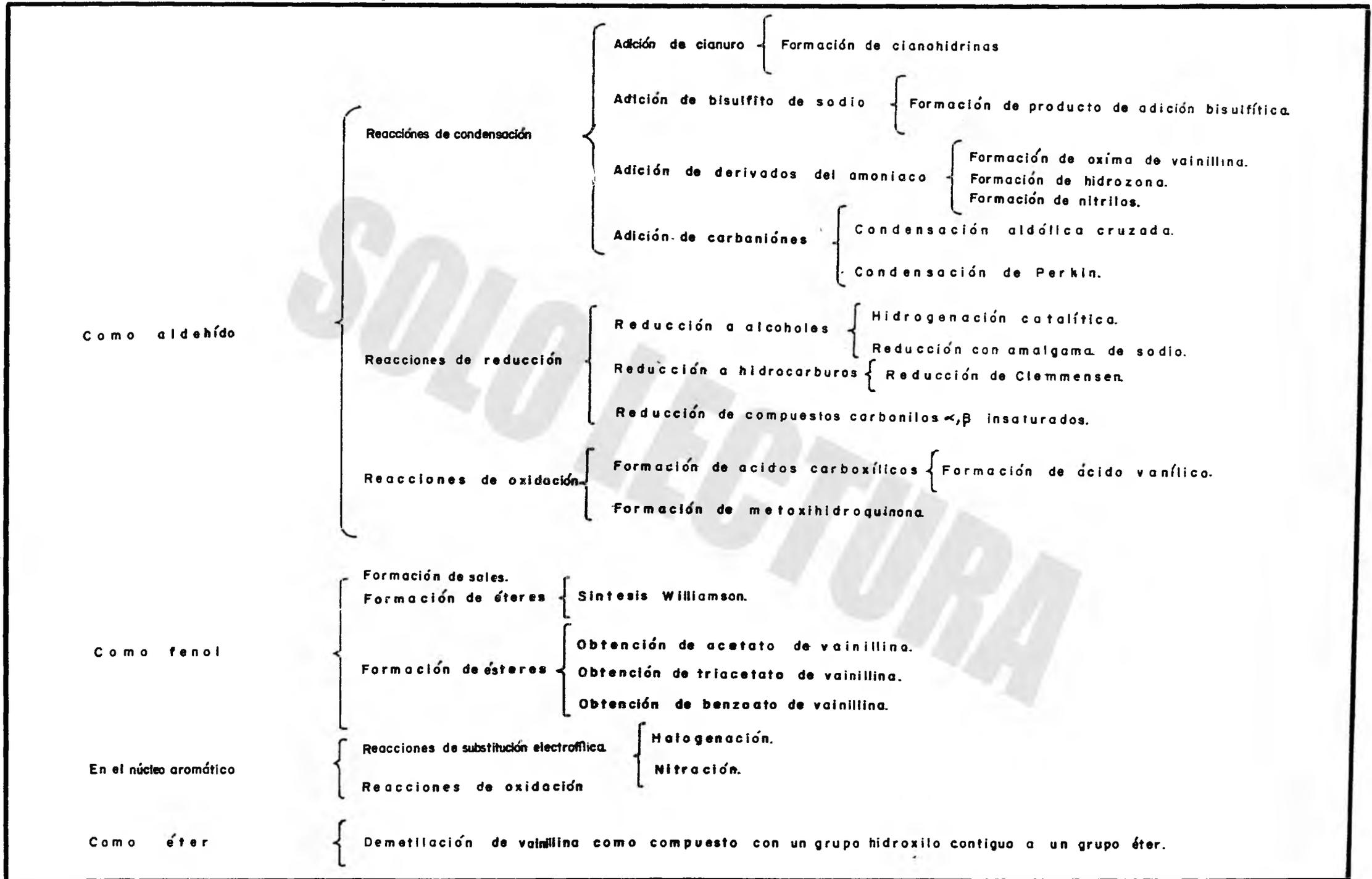
°C	107	138.4	154	170.5	188.7
mmHg	1	5	10	20	40
°C	199.8	214.5	237.3	260	285
mmHg	60	100	200	400	760

2.3.2.- PROPIEDADES QUIMICAS.

La vainillina, debido a su estructura molecular, puede actuar como un aldehído, un fenol, un anillo aromático o como un éter, dependiendo del grupo funcional que se trate.

En la fig. 2.1., se resumen los tipos de reacciones - que efectúa la vainillina.

Fig. 2.1 TIPOS DE REACCIONES DE VAINILLINA



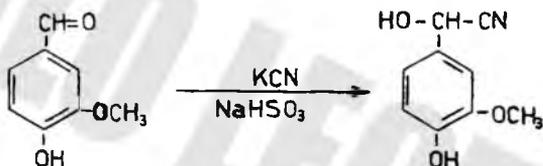
2.3.2.1. Principales reacciones de la vainillina

a).- Reacciones de vainillina como aldehído

a.1).- Reacciones de condensación.

- Adición de cianuro. Formación de cianohidridinas.

La cianohidrina de vanililideno, puede obtenerse por la acción de cianuro de potasio sobre una solución de vainillina con bisulfito de sodio.

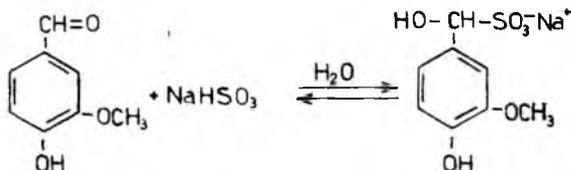


VAINILLINA

CIANOHIDRINA DE VANILILIDENO

- Adición de bisulfito de sodio

Una de las formas de separar un aldehído de otros compuestos, es efectuando la reacción del aldehído con bisulfito de sodio, para obtener el producto de adición bisulfítico correspondiente. Este tipo de reacción es aplicable en la vainillina, obteniéndose el producto de adición bisulfítico de vainillina.



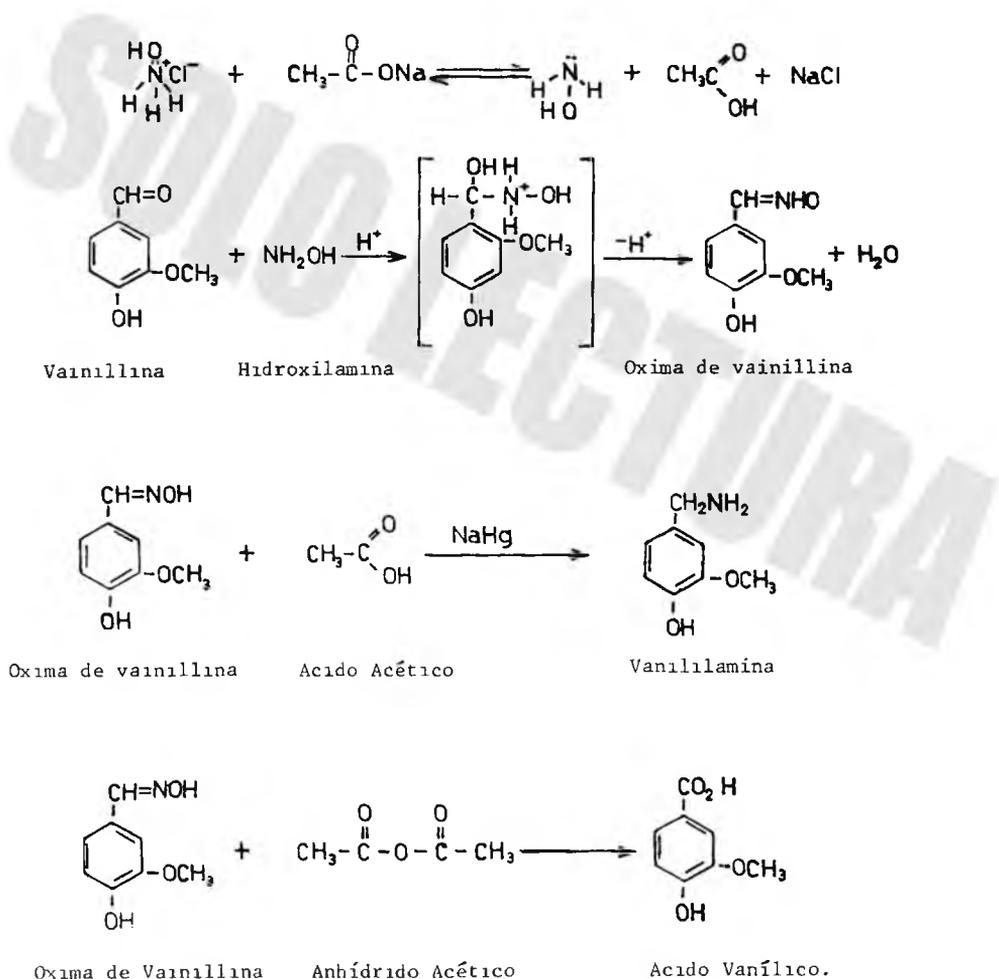
VAINILLINA

BISULFITO DE SODIO

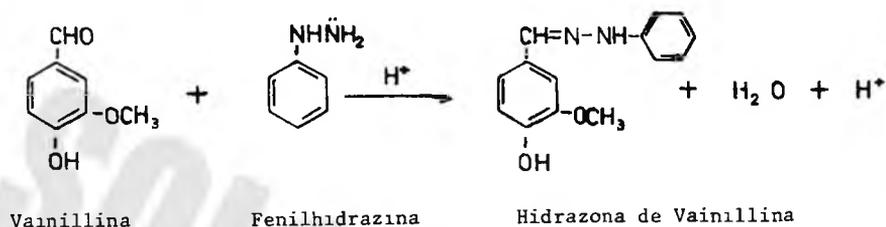
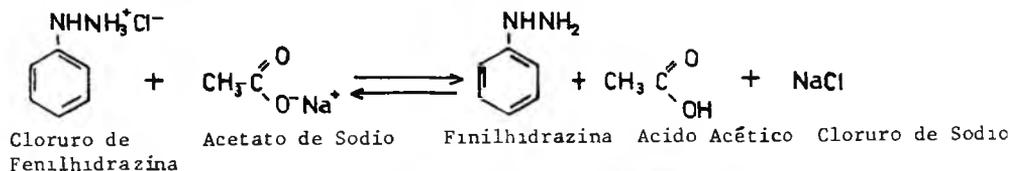
PRODUCTO DE ADICION
BISULFITICO DE VAINILLINA

- Adición de derivados del amoníaco.

La condensación con hidroxilamina produce oxima de vainillina la que se reduce con amalgama de sodio y ácido acético para dar vanililamina o se oxida con anhídrido acético seguido de una hidrólisis para obtener ácido vanílico.

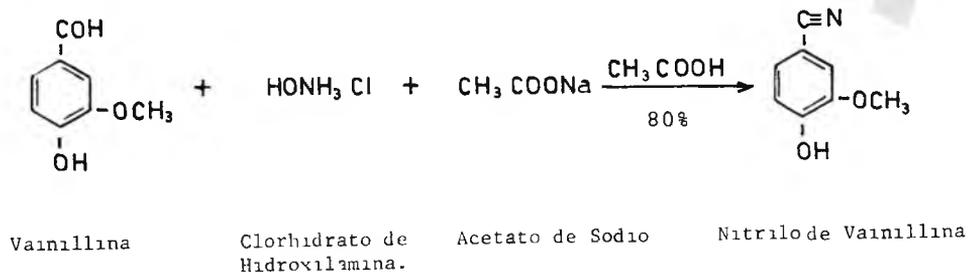


Con las fenilhidrazinas, forma hidrazonas



- Formación de nitrilos.

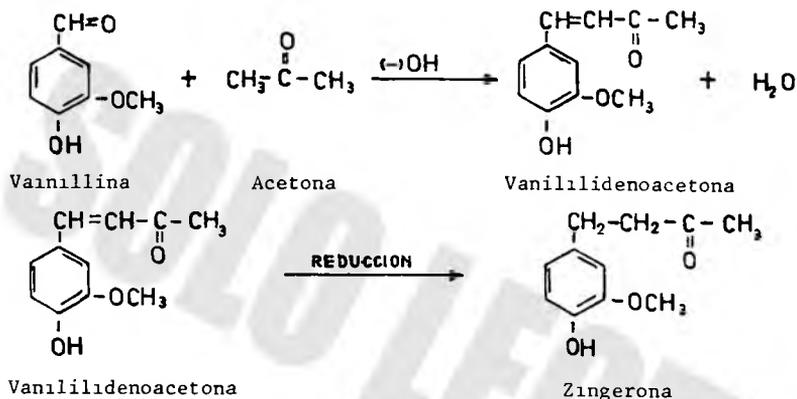
Se conoce un procedimiento simple para obtención de nitrilo a partir de vainillina, con rendimiento de 80%, que inhibe la preformación de oxima, empleando ácido acético como solvente.



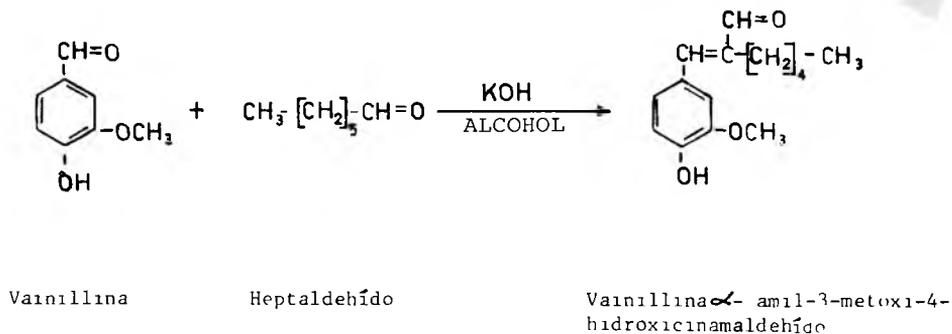
- Adición de carbaniones

Condensación aldólica cruzada.

Con la acetona en presencia de álcali, forma la vanililidenoacetona, la que por reducción da zingerona; principal agente del sabor del jengibre.

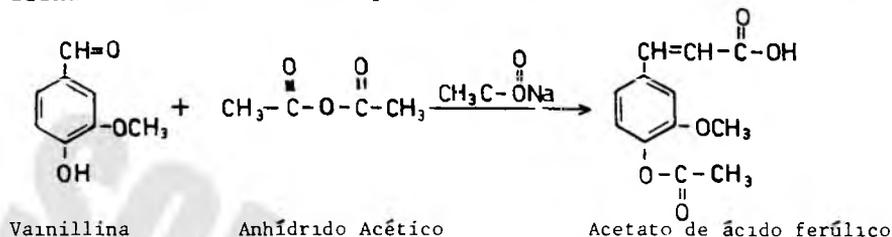


Con heptaldehído en solución alcohólica de hidróxido de potasio diluida, produce vainillina α -amil-3-metoxi-4-hidroxicinamaldehído, que tiene un aroma más fuerte -- que el jazminal.

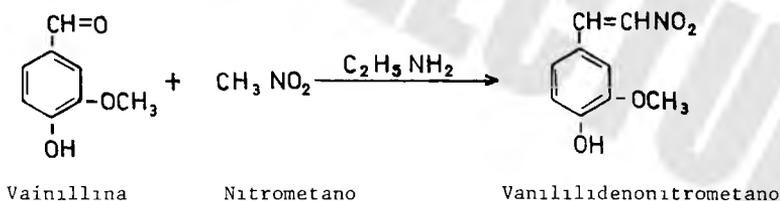


- Condensación de Perkin.

Por condensación de Perkin, Tiemann preparó el acetato del ácido ferúlico por ebullición prolongada de la vainillina con acetato sódico y anhídrido acético.



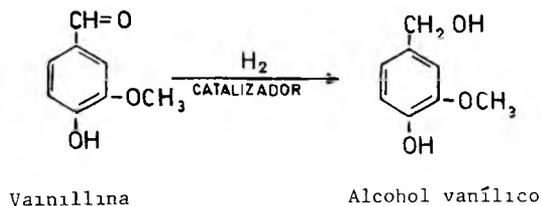
El vanililidenonitrometano se prepara con nitrometano, empleando clorhidrato de metilamina, carbonato de sodio, y etilamina como agente de condensación.



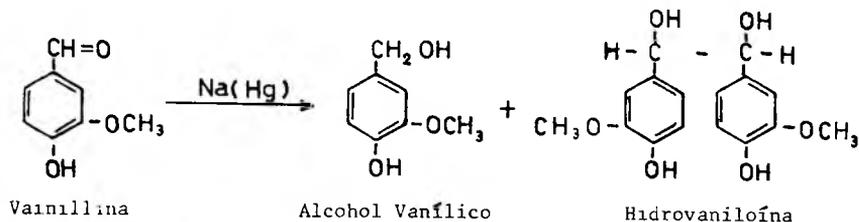
a.2).- Reacciones de reducción.

Reducción a alcoholes.

Mediante la hidrogenación catalítica empleando como catalizadores óxido de platino en alcohol, níquel o paladio-bario en ácido acético glacial, se obtiene alcohol vanílico.



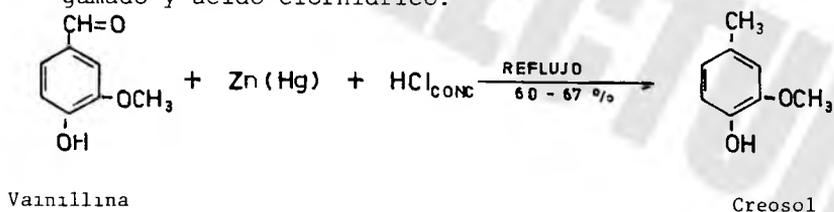
Por reducción con amalgama de sodio en agua, también se obtienen alcohol vanílico e hidrovanioloína.



- Reducción a hidrocarburos

Reducción de Clemmensen¹³

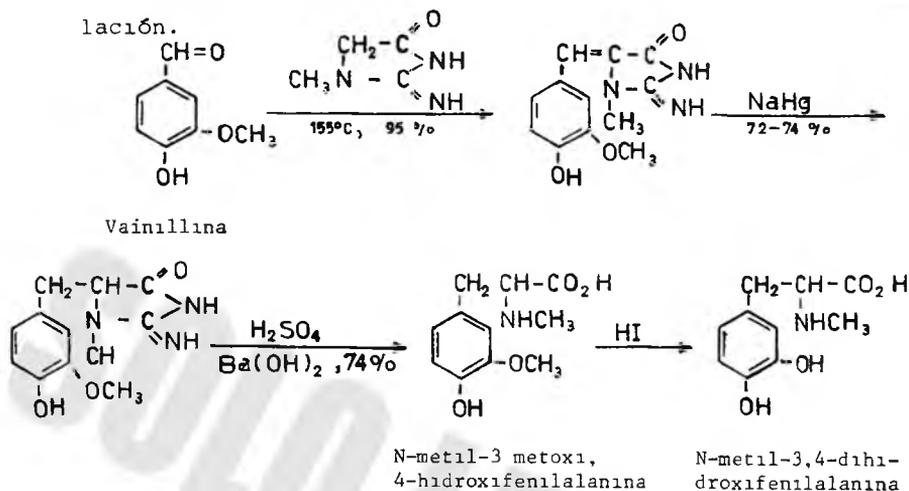
Schwarz y Hering redujeron vainillina a creosol, por el método de reducción de Clemmensen, adicionando una mezcla de vainillina, etanol y ácido clorhídrico a zinc amalgamado y ácido clorhídrico.



- Reducción de compuestos carbonilos α, β insaturados¹³

En la síntesis de N-metil-3,4 dihidroxifenilalamina a partir de vainillina y creatinina, se llevan a cabo cuatro etapas de reacción. Al inicio de la síntesis, la vainillina actúa como un compuesto carbonilo α, β insaturado, efectuándose la adición nucleofílica correspondiente. En-

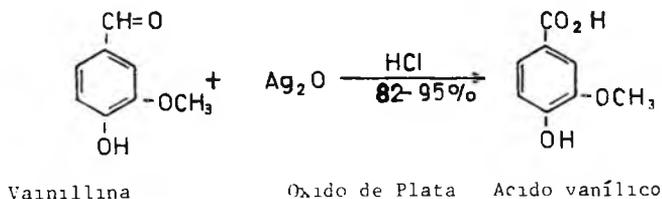
la segunda etapa se lleva a cabo una reducción; en la tercera etapa, una oxidación y en la última etapa una demetilación.



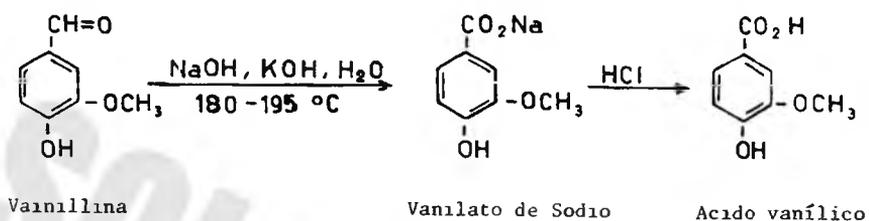
a.3).- Reacciones de oxidación

- Formación de ácidos carboxílicos.

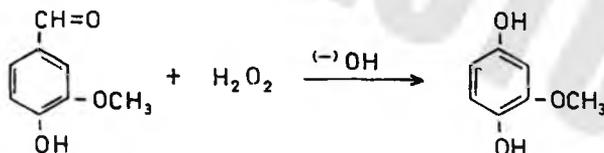
Mediante la oxidación del grupo aldehído para obtener ácido vanílico, Pearl¹³ usó un procedimiento que sólo se aplica en los p-benzaldehídos; oxidando vainillina con óxido de plata y acidificando posteriormente.



Pearl obtuvo ácido vanílico con rendimiento de 89 a 95%, haciendo reaccionar vainillina con una mezcla de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio en caliente, formándose la sal de ácido vanílico con desprendimiento de hidrógeno; efectuando posteriormente una acidificación.



La metoxihidroquinona, que tiene acción antioxidante, se obtiene por oxidación de la vainillina con peróxido de hidrógeno alcalino.



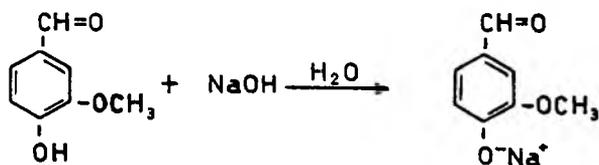
Vainillina

Metoxihidroquinona

b).- Reacciones de vainillina como fenol

b.1.) - Formación de sales

La formación de sal de vainillina con hidróxido acuoso se debe a la acidez de vainillina.



Vainillina

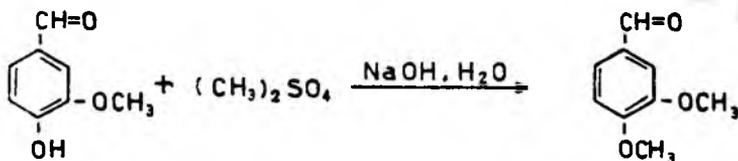
Sal de Vainillina

b.2). - Formación de éteres

- Síntesis de Williammson.

Los éteres aril-alquílicos se obtienen haciendo reaccionar un halogenuro de alquilo con un fenóxido de sodio. Cuando se trata de la obtención de metil-aril-éteres, se emplea sulfato de metilo.

La metilación de vainillina con sulfato de metilo en solución de hidróxido de sodio, produce veratraldehído -- (3,4- dimetoxibenzaldehído).



Vainillina

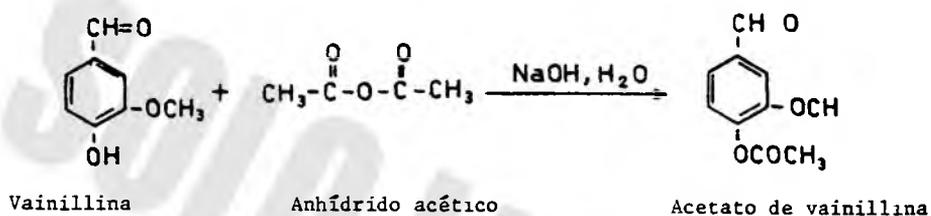
Sulfato de metilo

Veratraldehído

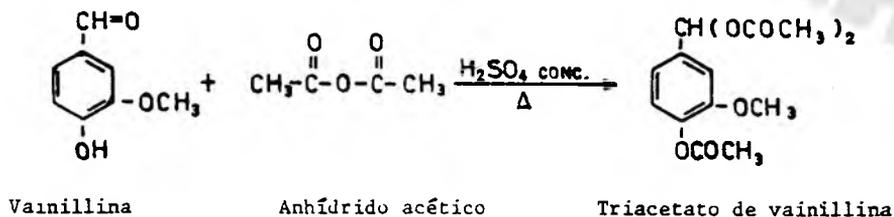
b.3)- Formación de ésteres.

Una de las formas para la obtención de ésteres es haciendo reaccionar fenoles con ácidos carboxílicos o sus derivados.

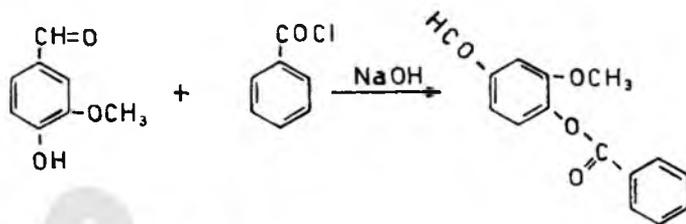
- La vainillina con anhídrido acético en solución alcalina produce acetato de vainillina.



- Si se hacen reaccionar vainillina y anhídrido acético, en caliente, empleando ácido sulfúrico como catalizador, o sin él, se obtiene triacetato de vainillina.



- La vainillina con cloruro de benzoilo y álcali produce benzoato de vainillina.



Vainillina

Cloruro de Benzoilo

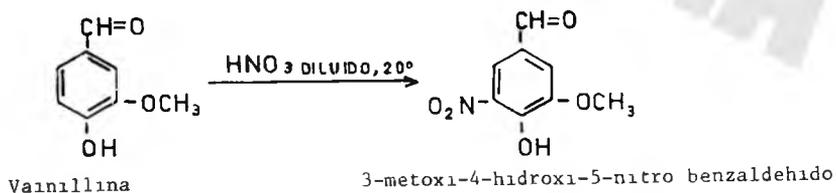
Benzoato de vainillina

c).- Reacciones en el núcleo aromático.

c.1)- Reacciones de sustitución electrofílica

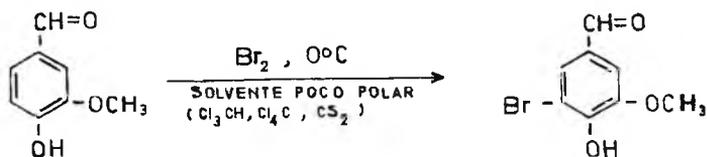
- Nitración y Halogenación

Debido a la influencia del grupo fenólico, cuando la vainillina se nitra o se halogena, la sustitución se efectúa generalmente en la posición 5



Vainillina

3-metoxi-4-hidroxi-5-nitro benzaldehido

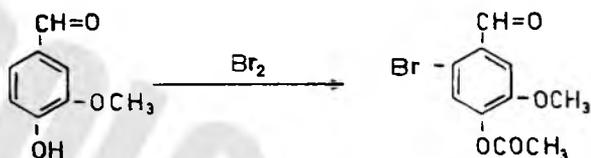


Vainillina

3-metoxi-4-hidroxi-5-bromo benzaldehido

Si se bloquea el grupo hidroxilo por esterificación, la sustitución se lleva a cabo en las posiciones 2 y 6.

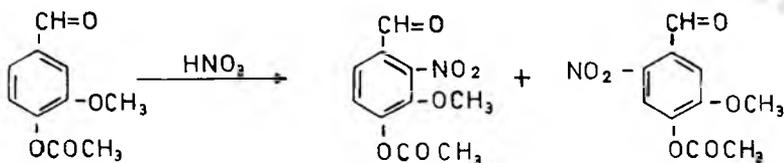
La bromación del acetato de vainillina produce un derivado 6-bromo, con rendimiento elevado.



Acetato de vainillina

3-metoxi-4-acetato-6-bromo benzaldehído

La nitración del acetato de vainillina produce un derivado 2-nitro con rendimiento alto y pequeñas cantidades de un derivado 6-nitro.



Acetato de vainillina

c.2)- Reacciones de oxidación.

Cuando se oxida vainillina con peroxidisulfato de sodio, empleando hierro como catalizador, se obtiene dehidrodivanilina (5,5'-bivanilina) con conversión total a dehidrodivanilina.



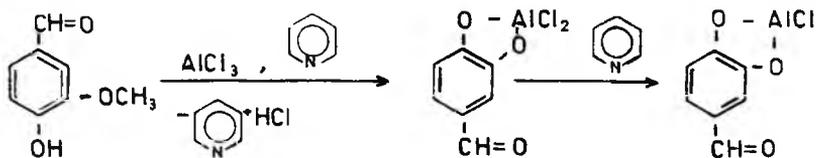
d).- Reacciones de vainillina como éter

Demetilación de compuestos con un grupo hidroxilo --- contiguo al grupo éter.

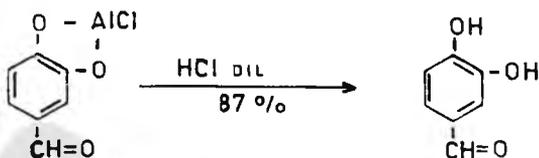
Puesto que la demetilación de vainillina por métodos -- convencionales tiene bajo rendimiento, es preferible emplear un método que sólo aplica a compuestos con un grupo hidroxilo libre contiguo al grupo éter, induciendo a una ciclización intermedia por solvatación.

Lange efectuó una buena demetilación de vainillina a aldehído protocatéquico, por adición de piridina a una suspensión de cloruro de aluminio y una solución

de vainillina en cloruro de metileno.



Vainillina



Aldehído protocatéquico

2.3.3.- Métodos de obtención de la vainillina.

La vainillina se puede obtener: por extracción de -- los vegetales que la contienen, sintetizándola a partir de sustancias orgánicas afines y por un proceso mixto que involucra la extracción de aceites naturales y la síntesis -- de vainillina.

2.3.3.1- Procesos de extracción por solventes.

La extracción por solventes es una forma de separar una sustancia disuelta en una mezcla líquida agregando un solvente. Esta operación se basa en el principio de la -- Ley de distribución de Nernst, la que establece, que una -- sustancia se distribuye entre dos solventes no miscibles, hasta que en el equilibrio se alcanza una relación constan-

te de la sustancia en las dos capas, a una temperatura de terminada.

Para soluciones diluidas la ecuación de Nernst se expresa:

$$K = \frac{c_A}{c_B}$$

Donde:

c_A = Concentración de la sustancia en el solvente A

c_B = Concentración de la sustancia en el solvente B

K = Constante de distribución.

Para tener un mejor rendimiento en la separación de la sustancia deseada se deben realizar tantas extracciones como sea necesario para reducir hasta un mínimo el contenido de dicha sustancia en la mezcla original. El número de extracciones se determina con la siguiente ecuación:

$$W_n = W \left(\frac{K V_1}{K V_1 + V_2} \right)^n$$

Donde:

W_n = Cantidad de sustancia sin separar

W = Cantidad de sustancia en la mezcla original.

V_1 = Volumen de la mezcla original.

V_2 = Volumen del solvente agregado

n = Número de extracciones.

Los procesos de extracción son:

a.)- A partir de la vaina de la vainilla.

Las vainas del fruto de la vainilla se recolectan antes de que maduren. Una vez recolectadas se ponen a secar directamente al sol o en una estufa entre 50 y 60°C. durante unos días. Las vainas se tornan de color pardo oscuro, cubiertas de pequeños cristales perfumados que son de vainillina. La extracción se realiza con éter etílico. El solvente se destila y el residuo se purifica por recristalización en éter de petróleo. El contenido de vainillina es de 2 a 3% en peso.

b.)- A partir de resinas.

Las resinas de Oak Moss, Tolú y Tonka contienen menos del 1% en peso de vainillina, la extracción se hace con éter de petróleo.

c.)- A partir de bálsamos.

Los bálsamos de Tolú y Perú tienen un contenido menor del 1% en peso de vainillina la cual se extrae con éter de petróleo.

d.)- A partir de cáscara de papa

Se hace un puré, extrayendo la vainillina con éter de -

petróleo, el contenido de vainillina es menor del 0.01% en peso.

e.)- A partir de la remolacha de azúcar o be
tabel.

Se hace jugo de remolacha cruda, del que se extrae la vainillina con éter de petróleo, tolueno o benceno. El con
tenido de vainillina es menor del 0.01% en peso.

2.3.3.2 Procesos de Síntesis.

a.)- A partir de lignina y sus derivados.^{31,32}

Existen diferentes métodos industriales para la obten
ción de vainillina a partir de lignina, contenida en los lí
quidos bisulfíticos residuales en la fabricación de papel. Algunos de los procedimientos son: Procedimiento de Howard Smith, Procedimiento de Ontario Paper y el Procedimiento de Marathon-Howard que se describe a continuación.

El líquido sulfítico residual se precipita fraccional-
mente con hidróxido de calcio; el precipitado de lignosulfo
nato de calcio básico, libre de carbohidratos, se separa --
por filtración continua en vacío y se digiere bajo presión
con solución concentrada de hidróxido de sodio; de dos a --
tres por ciento de la lignina se convierte en vainillina. -
La vainillina como sal sódica se extrae directamente de la
soluucción con 1-butanol. El estrato se destila para recu-
perar el alcohol.

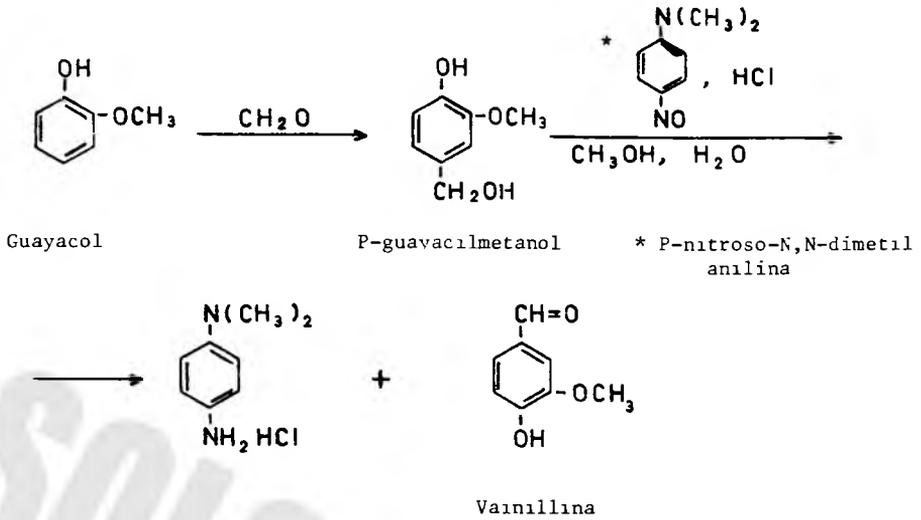
La destilación azeotrópica con agua separa los últimos indicios del disolvente. La solución acuosa residual de sales de sodio se acidifica con anhídrido sulfuroso que precipita los materiales fenólicos perjudiciales, pero deja la vainillina en solución como producto de adición de bisulfito de sodio; se filtra la solución, se acidifica con ácido sulfúrico y se expulsa el anhídrido sulfuroso. Se separa la vainillina cruda por filtración y se purifica por destilación en alto vacío y recristalización acuosa.

Existen otros métodos más recientes pero siempre basados en el mismo principio.

b.)- A partir de fenol produciendo guayacol.^{35,48}

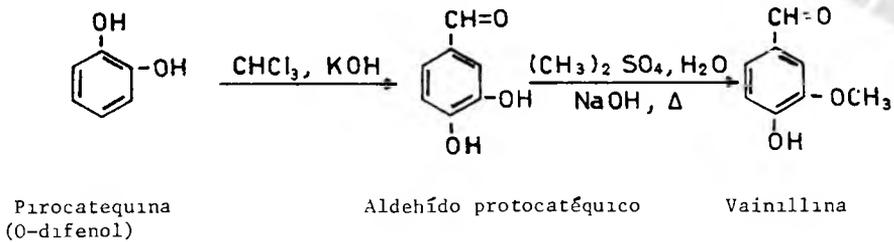
Una de las síntesis industriales de la vainillina es por el proceso de fabricación de guayacol a partir de fenol.

Una vez que se obtiene el guayacol, se trata con formaldehído y p-nitroso-N,N-dimetilanilina en presencia de metanol, agua y ácido clorhídrico. El metanol se separa por destilación del producto de la reacción, el que después se trata con benceno para extraer la vainillina. Después de separar el benceno, la vainillina se filtra y seca.



c.)- A partir de la pirocatequina u ortodifenol.

Al tratar pirocatequina con cloroformo en solución alcalina, se obtiene aldehído protocatéquico que al metilarse con sulfato de dimetilo en solución alcalina y en caliente produce vainillina como producto principal.

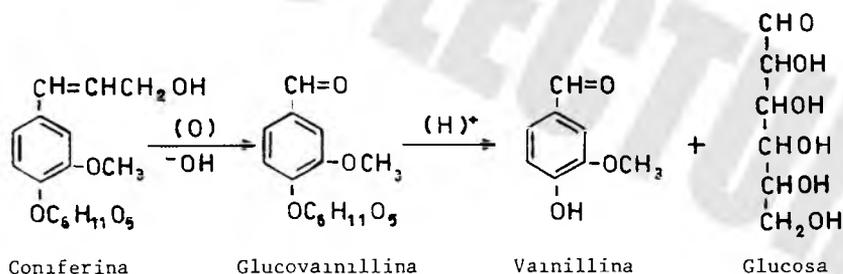


2.3.3.3.- Procesos Mixtos.

a.)- Síntesis de Tiemann y Haarmann a partir de coniferina.

La coniferina es un glucósido que se encuentra en las capas de crecimiento secundario de las coníferas. Tiene una estructura molecular semejante a la de la vainillina.

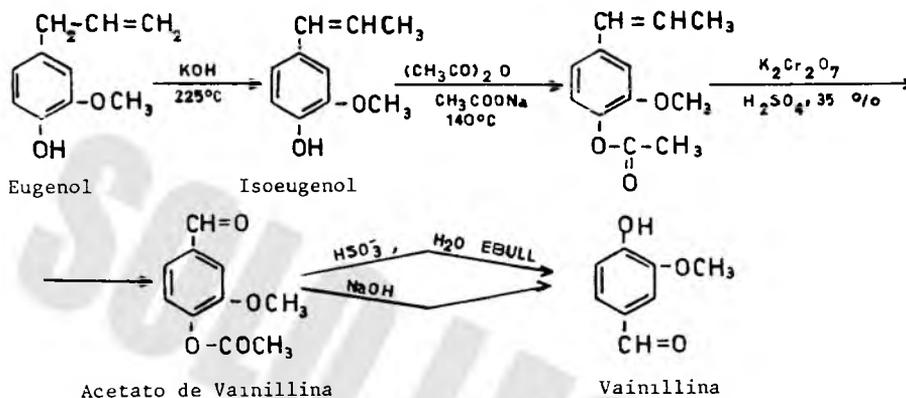
La coniferina se hace reaccionar con mezcla crómica para que se oxide la cadena lateral y se forme la glucovainillina, la que se hidroliza en medio ácido, para obtener glucosa y vainillina.



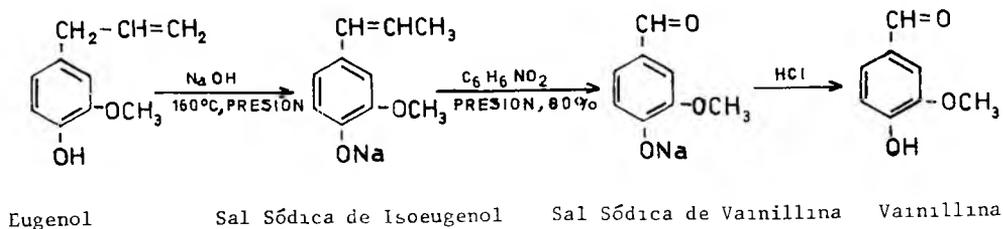
b.)- Síntesis de Laire, a partir de Eugenol.

- El eugenol se isomeriza por la acción de potasa alcohólica en ebullición o potasa acuosa a presión. Se aceta la función fenólica para protegerla de la oxidación y en seguida se oxida con permanganato de potasio u ozono o dicromato de potasio en presencia de ácido sulfúrico al 35%

y de ácido sulfanílico o ácido benzoico, para obtener el derivado acetilado de la vainillina, que al saponificarse se transforma en vainillina.

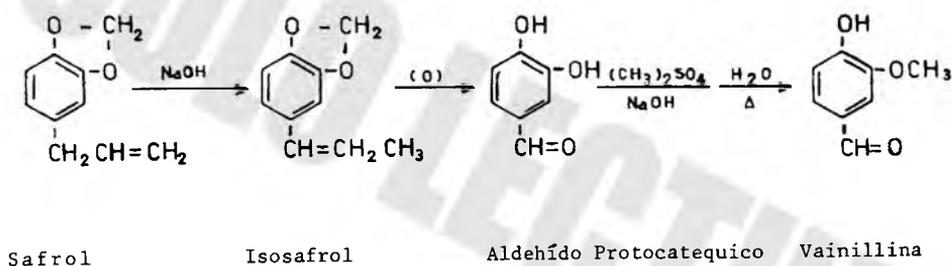


- Una variante del proceso anterior es la oxidación con nitrobeneno¹⁶ en medio alcalino y bajo presión; agregando una molécula de nitrobeneno por cada molécula de eugenol original. Terminada la reacción, la masa de reacción se acidifica para producir cristales de vainillina, los que posteriormente se purifican. El rendimiento es aproximadamente 80% del teórico.



c) .- Síntesis de Williamson a partir del safrol.

El safrol, principal componente del aceite de alcanfor, se trata con álcali; para producir el isosafrol, éste se oxida a aldehído protocatéquico, que se metila para obtener vainillina. El rendimiento es de 50%.



2.3.4.- Selección y estudio del método empleado

De los métodos de obtención de vainillina, descritos anteriormente se selecciona el método de síntesis de Laire, a reflujo y condiciones atmosféricas, partiendo de aceite esencial de clavo como materia prima, de acuerdo a lo que se indica en la fig. 2.2.

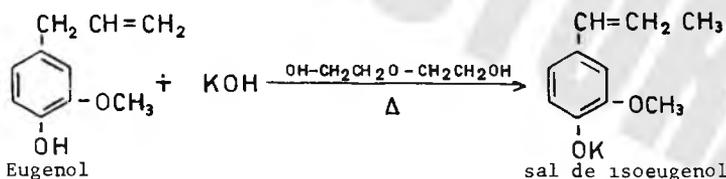
En este proceso se llevan a cabo dos clases de reacciones principales, que corresponden a reacciones de isome

rización y reacciones de oxidación, como se describe a continuación:

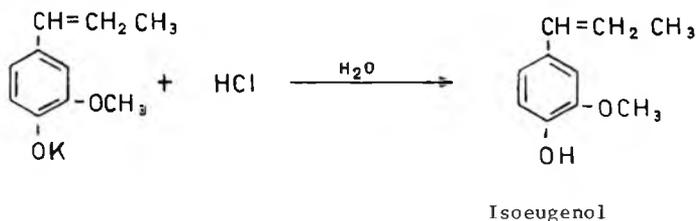
2.3.4.1.- Isomerización de eugenol.

En la obtención de isoeugenol a partir de eugenol en presencia de un álcali caliente, se efectúa una isomerización de posición del doble enlace de la cadena lateral.^{38,47} Por ser el eugenol un alil-benceno⁵⁵ este cambio se facilita, obteniéndose un producto más estable, pues el doble enlace queda conjugado con los dobles enlaces del anillo aromático.

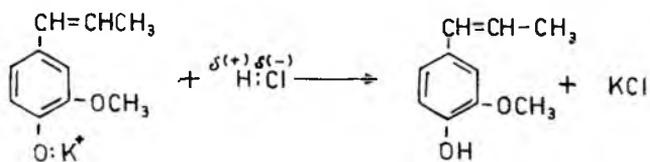
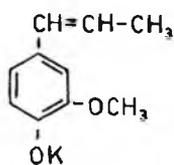
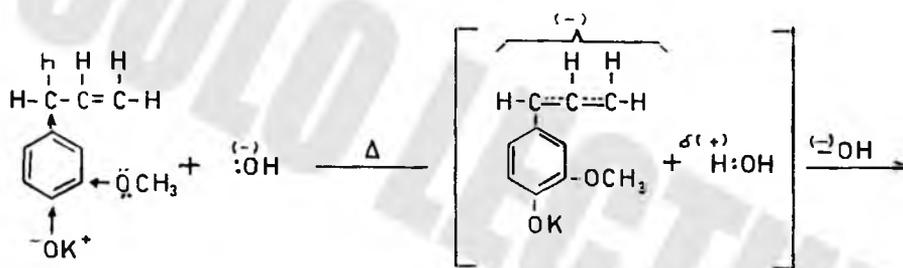
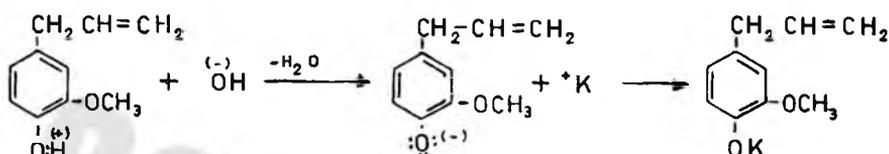
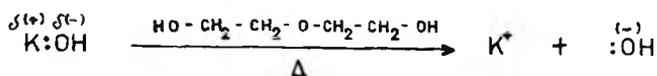
REACCION:



En la acidificación de la mezcla de reacción se obtiene isoeugenol.



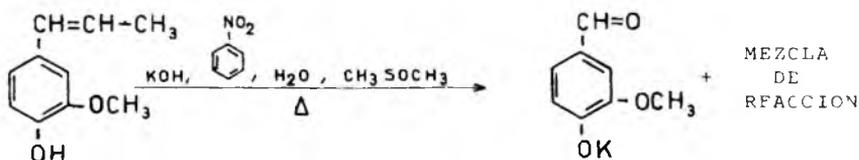
Mecanismo de reacción



2.3.4.2- Oxidación de isoeugenol

La obtención de vainillina a partir de isoeugenol¹⁶ es un ejemplo de oxidación en una cadena lateral. La estabilidad del isoeugenol, por ser un p-hidroxifenil propeno, facilita el rompimiento del enlace carbono-carbono empleando como -- agente oxidante nitrobenzeno en medio alcalino. Este compuesto tiene una ventaja sobre otros agentes oxidantes mas fuertes, como dicromatos y permanganatos, ya que no destruye el grupo funcional fenólico del isoeugenol y únicamente oxida la cadena lateral, hasta el grupo aldehído.

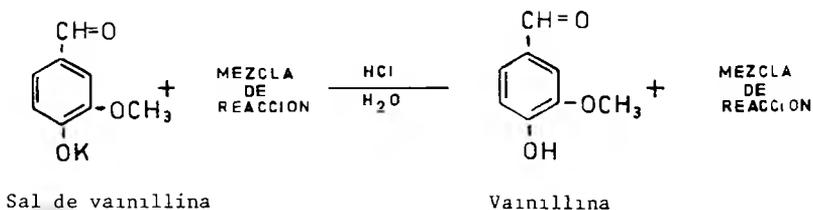
El mecanismo de la oxidación involucra la formación - de una quinona metilada intermedia, lo que es posible si se tiene un grupo p-hidroxil en el anillo aromático, como es - en este caso; si este grupo hidroxil se elimina o se metila, el rendimiento de vainillina es nulo. La quinona metilada intermedia facilita la formación de un glicol en la cadena lateral al romperse el doble enlace y finalmente con el rom pimiento del enlace carbono- carbono se forma el grupo aldehído para obtener la sal de vainillina.



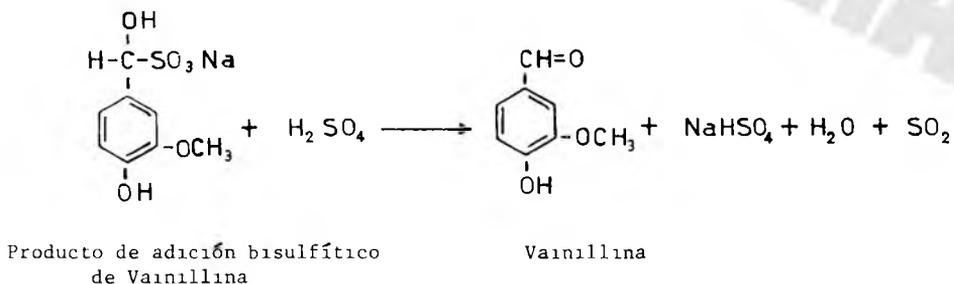
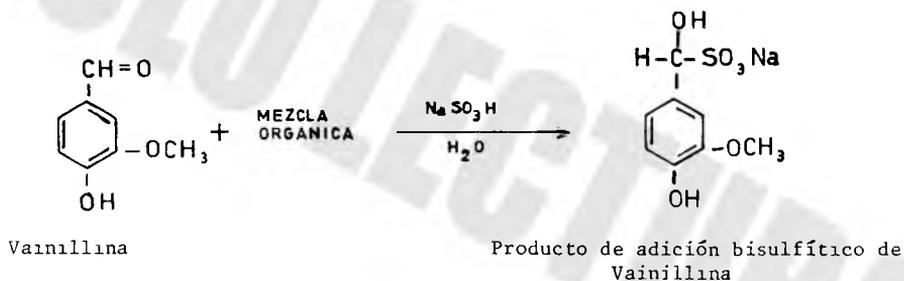
Isoeugenol

Sal de vainillina

La acidificación de la sal, produce vainillina.



En la etapa de separación de vainillina, se adicionan bisulfito de sodio y posteriormente ácido sulfúrico.



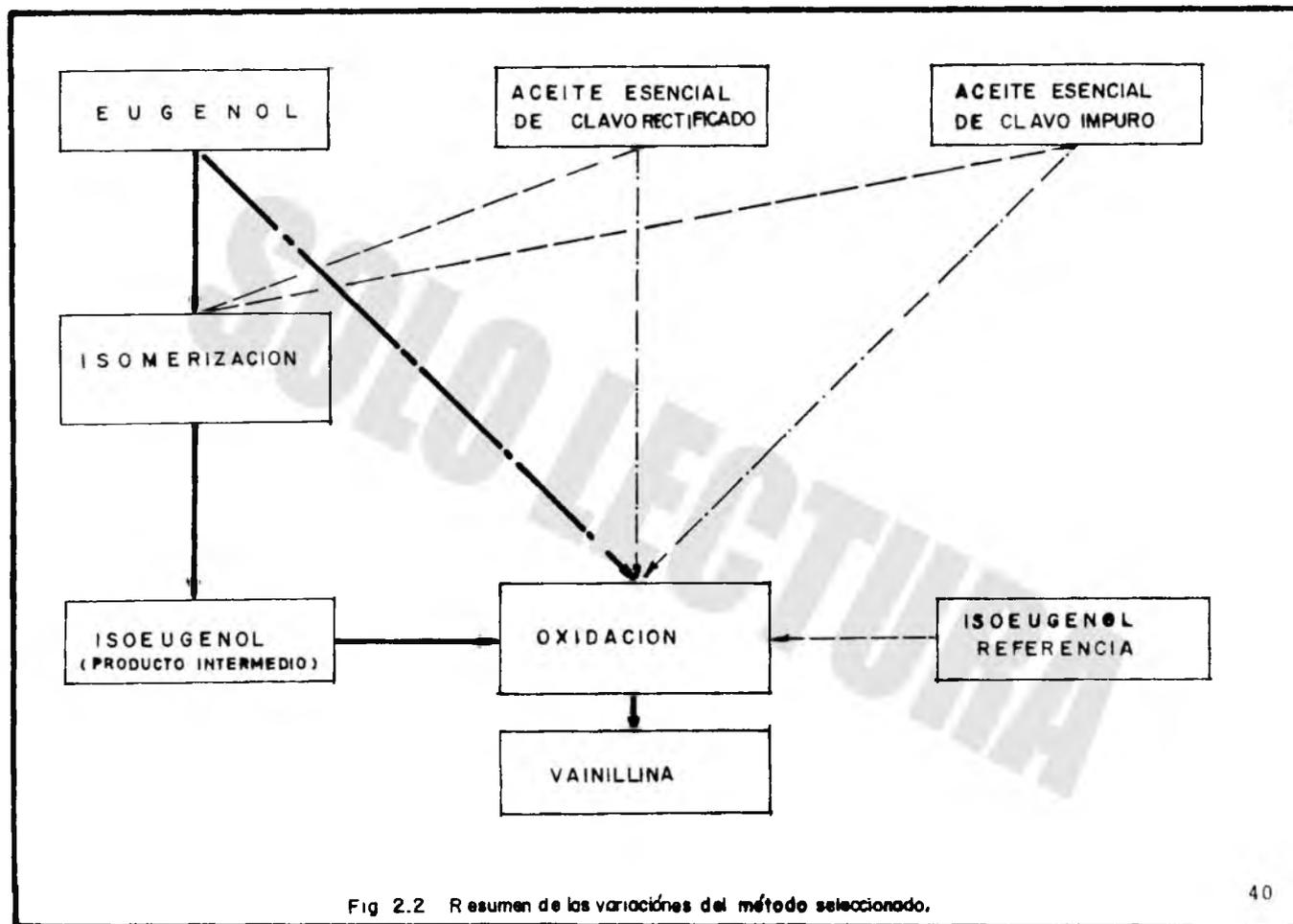


Fig 2.2 Resumen de las variaciones del método seleccionado.

C A P I T U L O I I I

E X P E R I M E N T A C I O N

SOLO LECTURA

C A P I T U L O I I I
E X P E R I M E N T A C I O N

3.1.- INTRODUCCION AL TRABAJO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se describe paso a paso la fase experimental que consiste en una etapa de isomerización y una etapa de oxidación, empleando como materia prima; aceite esencial de clavo impuro y rectificado, eugenol e isoeugenol.

Los aceites y el eugenol se trataron de dos maneras:

- a).- Efectuando una isomerización para obtener isoeugenol como producto intermedio, como se indica en la figura 2.2, el que posteriormente se oxida para obtener vainillina, como se describe en los puntos 3.4.1 y 3.4.2.
- b).- Oxidándolos directamente, sin aislar el isoeugenol, como se indica en la figura 2.2 y en el punto 3.4.2.1.

La separación y purificación, de los productos obtenidos, se controlaron por medio de cromatografía en capa fina.

Para tener una referencia intermedia, se oxidó una ---

muestra de isoeugenol de la Compañía Givaudan de México, -- S. A., como se indica en la figura 2.2; efectuando los mismos pasos del punto 3.4.2.

A los productos obtenidos se les hizo un espectro de luz infrarroja y un espectro de luz ultravioleta, los que se compararon con los espectros patrón de la "Sadtler", para verificar su identidad. Los aparatos que se emplearon fueron: un espectrofotómetro IR, Marca Perkin, Modelo 735B; y un espectrofotómetro UV, Marca Beckman, Modelo DU con rangos de longitud de onda, de 200 a 270 nm en UV y de 370 nm en adelante en visible.

A las muestras de eugenol e isoeugenol se les hizo un espectro de IR y UV para tener una referencia de estos productos.

A las muestras de los aceites también se les hizo un espectro de UV para determinar el contenido de eugenol, empleando las curvas de calibración preparadas a partir de -- las muestras de eugenol a una longitud de onda de 280 nm.

Como un complemento, en la determinación del contenido de eugenol en el aceite esencial de clavo; se incluye un método colorimétrico, el que se describe detalladamente en el apéndice.

3.2.- EQUIPO Y MATERIAL UTILIZADO.

Potenciómetro

Bomba de vacío

Revelador UV

Rotavapor

Aparato Fisher para punto de fusión

Espectrofotómetro IR

Espectrofotómetro UV-Visible

Material de Laboratorio de uso común

3.3.- REACTIVOS Y SOLVENTES.

Hidróxido de potasio

Dietilenglicol

Acido clorhídrico concentrado

Eter de petróleo

Eter etílico

Sulfato de magnesio anhidro

Sulfóxido de dimetilo

Nitrobenceno

Bisulfito de sodio

Acido sulfúrico concentrado

Ciclohexano

Sílica gel HF-254

Acetona

Acetato de etilo

Hexano

Metanol

Cloroformo

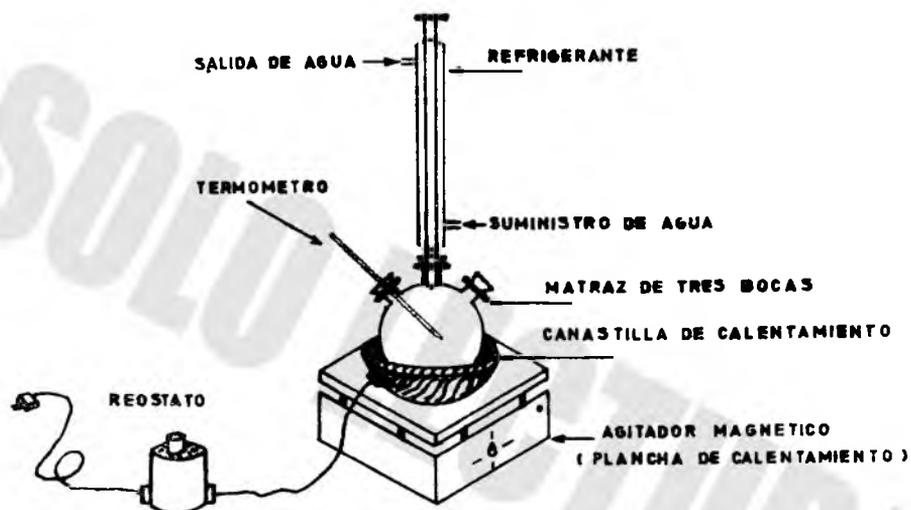


FIGURA No. 3.1 ESQUEMA DEL EQUIPO UTILIZADO EN LAS REACCIONES

3.4.- Procedimiento

3.4.1.- Obtención de isoeugenol

3.4.1.1 Isomerización.

Se montó el equipo como se muestra en la fig. 3.1, en el matraz se colocaron hidróxido de potasio, dietilenglicol y : eugenol o aceite esencial de clavo rectificado o - aceite esencial de clavo impuro, la mezcla se calentó hasta su punto de ebullición. Cuando, ésta, se estabilizó, se mantuvo a reflujo durante el tiempo de reacción y después se dejó enfriar. El proceso se efectuó con agitación lenta.

La mezcla fría, de color café rojizo, se diluyó con - agua y su color cambió a café pardo. Se acidificó con ácido clorhídrico concentrado, que se agregó lentamente y con agitación continua hasta un pH de dos, aproximadamente; el color se tornó a café pálido, se dejó reposar y se observaron dos fases; la superior, de menor volumen y color café oscuro aceitoso, era la fase orgánica y la inferior, de - color café amarillento, era la fase acuosa o inorgánica.

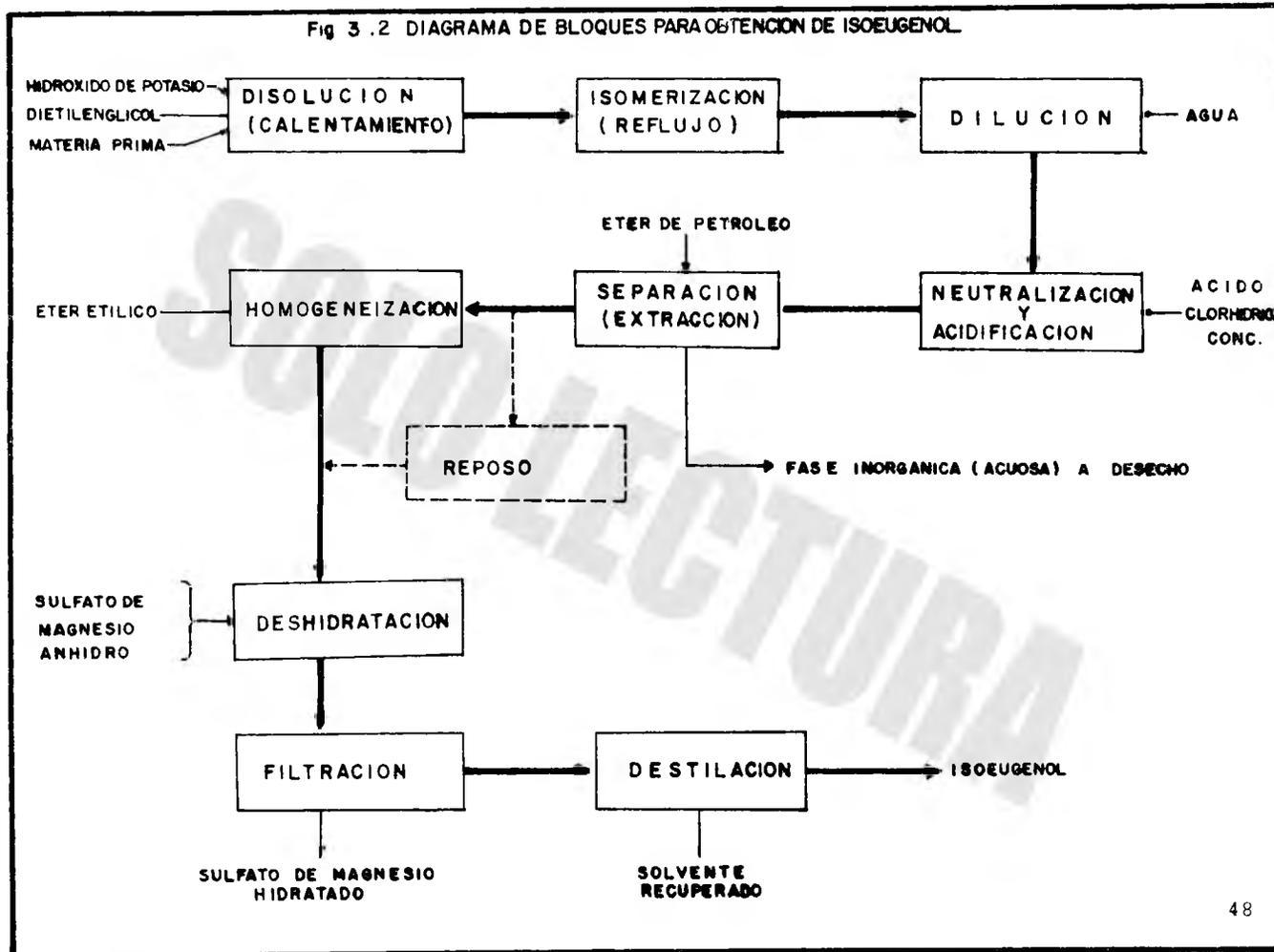
3.4.1.2.- Separación de isoeugenol de los productos de reacción.

El isoeugenol se extrajo con varias porciones de éter de petróleo. Los estratos, amarillentos, se mezclaron en-

tre sí; se agregaron éter etílico para homogeneizar y sulfato de sodio anhidro para deshidratar. En lugar de agregar éter etílico, se dejó reposar la mezcla de estratos, - hasta que se aclaró y se le agregó el sulfato de sodio anhdro. Las extracciones se controlaron con placas de cromatografía de capa fina, terminando la separación en la extracción número nueve como se muestra en la fig. 3.3; se dejó reposar por 15 minutos aproximadamente, se decantó y filtró. La fase acuosa se desechó.

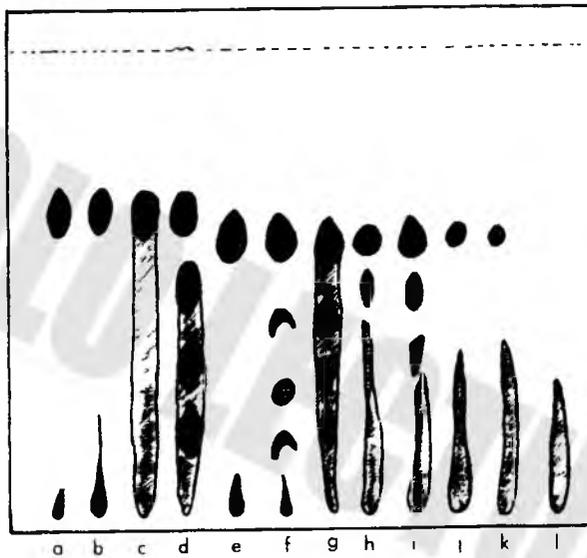
Posteriormente se separó por destilación, el isoeugenol de la fase orgánica; en este caso se utilizó un rotavapor con el fin de recuperar el solvente. El isoeugenol que se obtuvo era de color café rojizo.

Fig 3.2 DIAGRAMA DE BLOQUES PARA OBTENCION DE ISOEUGENOL



Eluyente: Hexano-acetato de etilo
 Proporción: 3 : 1
 Adsorbente: Sílica gel HF₂₅₄
 Revelador: Luz ultravioleta.

Figura No.3.3



- a).- Muestra de Eugenol USP (FD & O)
 b).- Muestra de Eugenol Givaudan
 c).- Muestra de Aceite esencial de clavo Givaudan
 d).- Muestra de Aceite esencial de clavo impuro Givaudan.
 e).- Muestra de Isoeugenol, Givaudan.
 f).- Mezcla de reacción acidificada, sin separar
 g).- Estrato de la 3a. extracción (fase orgánica).
 h).- Fase inorgánica después de la 3a. extracción.
 i).- Estrato de la 6a. extracción (fase orgánica)
 j).- Fase inorgánica después de la 6a. extracción.
 k).- Estrato de 9a. extracción (fase orgánica).
 l).- Fase inorgánica después de la 9a. extracción.

3.4.2.- Obtención de la vainillina

3.4.2.1. Oxidación.

En esta operación, se utilizó el mismo equipo que para la isomerización. En el matraz se colocaron hidróxido de potasio, sulfóxido de dimetilo y agua; la mezcla se calentó y agitó hasta disolver el hidróxido de potasio. Se agregó nitrobenceno cambiando la mezcla de color café a vino y se agregó el isoeugenol con lo que la mezcla tomó el color café oscuro.

Aquí, se realizaron las modificaciones al método central de obtención de la vainillina, como se indican en la fig. 2.2, pues en lugar del isoeugenol que se obtuvo en la etapa anterior, se agregó isoeugenol comercial como referencia; o bien directamente: eugenol o aceite esencial de clavo impuro o aceite esencial de clavo rectificado.

La mezcla de oxidación se calentó y agitó lentamente, hasta el punto de ebullición. Una vez que ésta se estabilizó se mantuvo a reflujo durante el tiempo de reacción. Es importante mantener la reacción en agitación lenta para que la mezcla sea lo más homogénea posible.

La mezcla, que presentó un color café oscuro y olor característico a nitrobenceno, se dejó enfriar por lo que

aumentó visiblemente su viscosidad.

La mezcla de reacción se diluyó con agua destilada y se acidificó con ácido clorhídrico concentrado hasta un pH aproximado de dos. La adición del ácido clorhídrico originó una reacción exotérmica con desprendimiento de vapores blancos. Una vez que se terminó de agregar el ácido y se dejó de agitar, se formaron dos fases líquidas y un precipitado blanco y viscoso. La fase superior, de mayor volumen y de color café pardo, era la fase inorgánica y la inferior, de color café oscuro, era la fase orgánica conteniendo la vainillina.

3.4.2.2.- Separación de la vainillina de los productos de reacción.

La mezcla se filtró, a vacío, a través de una cama de tierras diatomáceas, para eliminar los sólidos.

Al filtrado se le agregó éter etílico para separar la fase orgánica de la inorgánica. A la fase acuosa se le hicieron tantas extracciones como fue necesario, de acuerdo al control que se efectuó por medio de placas de cromatografía en capa fina²⁰ como se indica en la fig. 3.5. La fase acuosa, libre de vainillina, se desechó y los extractos orgánicos se mezclaron. Esta mezcla orgánica, café --

oscuro, se filtró a través de algodón para eliminar los sólidos formados.

Como la fase orgánica contenía trazas de otros compuestos; para lograr la separación total de la vainillina se adicionó solución acuosa de bisulfito de sodio, a razón de 20 gramos de bisulfito de sodio en 100 mililitros de agua, agitando fuertemente por un mínimo de dos minutos para formar el producto de adición bisulfítica de la vainillina el cuál se extrajo. A la fase orgánica se le efectuaron tantas extracciones como fue necesario, desechándola después de obtener los estratos bisulfíticos los que se mezclaron y filtraron para eliminar sólidos.

La solución acuosa se acidificó con ácido sulfúrico concentrado para recuperar la vainillina. La adición se efectuó lentamente, con agitación continua y suave, en el interior de una campana, por haber desprendimiento de vapores tóxicos. En el momento que la solución se enturbió, se suspendió la adición. Se eliminó el bióxido de azufre remanente, manteniendo la solución ácida en ebullición a 60°C, aproximadamente, y agitando lentamente, durante una hora en la campana.

La solución fría presentó un color canela, y es importante hacer notar que se formaron cristales blancos de

vainillina, cuando la oxidación se efectuó a partir de isoeugenol.

Con éter etílico se separaron las fases: inorgánica que se desechó, y orgánica que contenía la vainillina. La separación se controló mediante cromatografía en capa fina, como se indica en la fig. 3.7.

Los estratos orgánicos se mezclaron y se deshidrataron con sulfato de sodio anhidro. De esta mezcla se separó la vainillina por destilación. En este caso se usó un rotavapor para recuperar el solvente y se obtuvo un residuo aceitoso, café rojizo, de vainillina impura.

La vainillina impura cristalizó a temperatura ambiente cuando la oxidación se efectuó a partir de isoeugenol.

3.4.2.3.- Purificación de la vainillina.

Para purificar la vainillina se usó ciclohexano en proporción de 25 mililitros de ciclohexano por cada gramo de vainillina impura.

Cada una de las extracciones se realizó en caliente y con agitación durante 15 minutos, enseguida se decantó y se dejó reposar dos horas, aproximadamente, para que --

cristalizara la mayor parte de vainillina. Los cristales que se obtuvieron eran en forma de agujas de color amarillo pálido, con olor a vainilla.

Con objeto de separar la máxima cantidad de vainillina pura, las extracciones se controlaron por cromatografía en capa fina, como se muestra en la fig. 3.8.

Los cristales se disolvieron con agua destilada caliente, a razón de 37 mililitros de agua caliente por cada gramo de vainillina. Una vez disueltos los cristales, se agregaron 0.2 gramos de carbón activado por cada gramo de vainillina para decolorarla. La solución se dejó hervir durante 15 minutos. Enseguida se filtró a vacío y el filtrado se dejó reposar dos horas, aproximadamente. Los cristales que se obtuvieron, eran en forma de agujas de color blanco.

Eluyente: Hexano-acetato de etilo
Proporción: 3 : 1
Adsorbente: Sílica gel HP₂₅₄
Revelador: Luz ultravioleta.

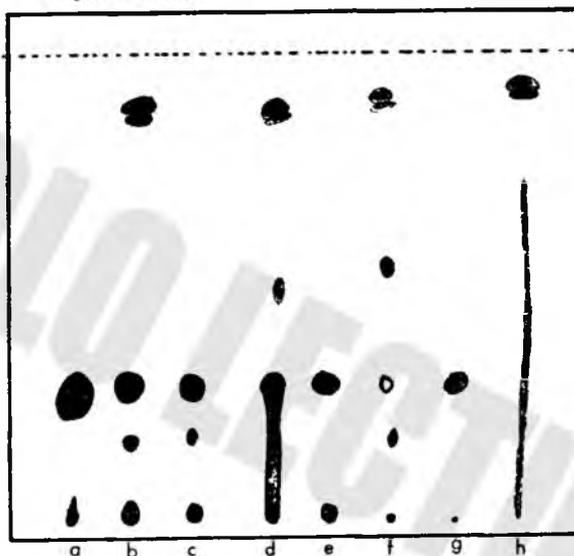
Figura No. 3.5



- a).- Muestra de Eugenol USP (FD & O)
b).- Muestra de Isoeugenol Givaudan
c).- Muestra de Vainillina USP
d).- Mezcla de reacción acidificada sin separar
e).- Estrato de la 3a. extracción (fase orgánica)
f).- Fase inorgánica después de la 3a. extracción.
g).- Estrato de la 6a. extracción (fase orgánica)
h).- Fase inorgánica después de la 6a. extracción.
i).- Estrato de la 9a. extracción (fase orgánica).
j).- Fase inorgánica después de la 9a. extracción.

Eluyente: Hexano-acetato de etilo
Adsorbente: Sílica Gel HF₂₅₄
Revelador: Luz ultravioleta

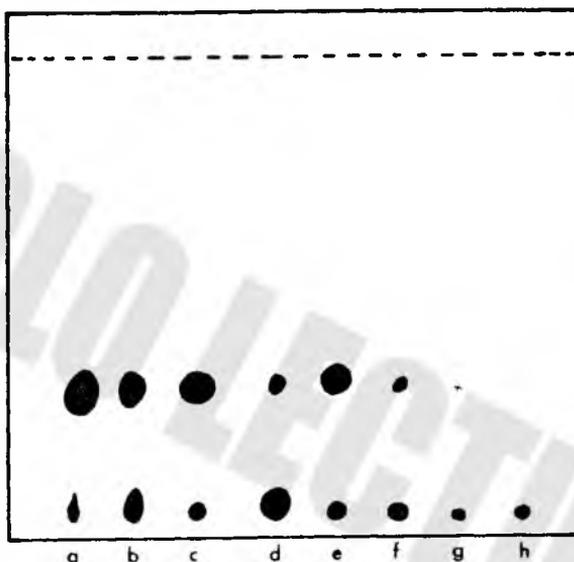
Figura No. 6



- a).- Muestra de Vainillina USP.
b).- Muestra de la Mezcla de reacción sin separar
c).- 2a. separación del producto de adición de vainillina (fase acuosa acidificada).
d).- Fase orgánica después de la 2a. separación
e).- 4a. separación del producto de adición de vainillina (fase acuosa acidificada).
f).- Fase orgánica después de la 4a. separación.
g).- 6a. separación del producto de adición de vainillina (fase acuosa acidificada)
h).- Fase orgánica después de la 6a. separación.

Eluyente: Hexano-acetato de etilo
Proporción: 3 : 1
Adsorbente: Sílica gel HF₂₅₄
Revelador: Luz ultravioleta.

Figura No. 3.7



- a).- Muestra de Vainillina USP
b).- Muestra de la Mezcla acuosa acidificada, sin separar.
c).- Estrato de la 3a. extracción (fase orgánica).
d).- Fase inorgánica después de la 3a extracción.
e).- Estrato de la 6a. extracción (fase orgánica).
f).- Fase inorgánica después de la 6a. extracción.
g).- Estrato de la 9a. extracción (fase orgánica).
h).- Fase inorgánica después de la 9a. extracción.

Eluyente: Hexano-acetato de etilo
Proporción: 3 : 1
Adsorbente: Sílica gel HF₂₅₄
Revelador: Luz ultravioleta.

Figura No. 3



- a).- Muestra de Vainillina USP
b).- 2a. extracción de vainillina.
c).- Resíduos después de la 2a. extracción.
d).- 4a. extracción de vainillina.
e).- Resíduos después de la 4a. extracción.

C A P I T U L O I V

A N A L I S I S D E

R E S U L T A D O S Y P R O Y E C C I O N D E L A D E M A N D A D E C O N S U M O

SOLO LECTURA

C A P I T U L O I V
ANALISIS DE RESULTADOS Y PROYECCION
DE LA DEMANDA DE CONSUMO

4.1.- ANALISIS DE RESULTADOS

En esta sección se incluyen las "Tablas de Resultados" en las que se muestran los datos más importantes de todos los lotes que se efectuaron en la fase experimental; estos datos son: Cantidades de Materia Prima, de Reactantes, de Solventes y del Producto obtenido, así como las condiciones de operación y el rendimiento de las reacciones. También se incluyen en esta sección, los espectros de absorción infrarroja y ultravioleta que se elaboraron para los productos que se emplearon como materia prima y los productos que se obtubieron; así como las curvas de calibración de las muestras de referencia.

La Tabla 4.1 contiene los datos de 15 lotes para la etapa de isomerización. En esta tabla se observa que el rendimiento de la reacción varía en cada lote, aún cuando en algunos de ellos; la materia prima, el solvente, el número de extracciones y el volumen de cada extracción, fueron los mismos. Por otra parte, se observa que la variación del tiempo de reacción prácticamente no afecta en el rendimiento de la reacción. Con estos análisis, se consideran como los mejores lotes, los siguientes:

No.Lote	Materia Prima	Tiempo de R. (hrs.)	Solvente	Rendimiento (%)
1	Aceite esencial de clavo impuro	1.5	E.Petróleo	65.6
4	Eugenol Givaudan	1.5	E.Petróleo	70.4
8	Aceite esencial de clavo G.	1.5	Hexano	79.5
13	Eugenol USP	1.5	E.Petróleo	75.9

En la tabla 4.2 se muestran los datos de nueve lotes para la etapa de oxidación. De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa que lotes con rendimientos más altos son en los que se usó isoeugenol Givaudan e isoeugenol obtenido del aceite esencial de clavo impuro. En general, se observa que el rendimiento se incrementa ligeramente cuando el número de extracciones es mayor. Con respecto a la variación del tiempo de reacción, se observan algunas discrepancias en el rendimiento de la reacción. Por consiguiente, se considera que los mejores lotes fueron:

No.Lote	Materia Prima	Tiempo de R. (hrs.)	Rendimiento (%)
1	Eugenol obtenido del aceite esencial de clavo impuro	3	36.5
4	Isoeugenol Givaudan	2	38.4
5	Isoeugenol Givaudan	3	36.6
6	Isoeugenol Givaudan	6	45.5

Los datos que contiene la tabla 4.3, corresponden a -- seis lotes que se efectuaron por oxidación directa. Como -- se observa en la tabla, el rendimiento es ligeramente diferente para cada lote, sin embargo el tiempo de reacción y -- el número de las diferentes extracciones son los mismos. De estos resultados, se pueden considerar como los mejores lotes los siguientes:

No.Lote	Materia Prima	Tiempo de R. (hrs.)	Rendimiento (%)
B	Aceite esencial de clavo G.	3	9.1
D	Eugenol USP	3	8.9
F	Aceite esencial de clavo impuro	3	8.6

Comparando los espectros de los productos obtenidos -- con los espectros patrón de la Sadtler, anexos, se observa que las absorciones que presentan son similares (ver figuras 4.10 a 4.15 y de 4.23 a 4.25).

Por otra parte, como se observa en la figura 4.32, el consumo aparente de vainillina en México, tiene la tendencia de una recta con la cual se puede pronosticar que para 1990 se tendrá un consumo de 108 toneladas, aproximadamente.

4.2.- TABLA DE RESULTADOS ETAPA DE OXIDACION

No DE LOTE	ISOEUGENOL OBTENIDO		PESO KOH (g)	VOLUMEN DE SULFOXIDO DE DIMETILO (ml)	VOLUMEN DE AGUA DESTILADA (ml)	VOLUMEN DE NITRO BENCENO (ml)	PESO ISOEUGENOL GIVALDAN (g)	TIEMPO DE REACCION (hrs)	TEMPERATURA DE REACCION (°C)	VOLUMEN DE AGUA PARA DILUCION (ml)	pH DE MEZCLA DE REACCION	VOLUMEN DE HCl CON C (ml)	pH DE MEZCLA DESPUES DE LA ACIDIFICACION	EXTRACCIONES CON ETHER ETILICO		EXTRACCIONES CON BISULFITO DE SODIO		ADICION DE ACIDO SULFU-RICO (ml)	EXTRACCIONES CON ETHER ETILICO		PESO DE VAINILLINA IMPURA (g)	EXTRACCIONES CON CICLOHEXANO		PESO DE VAINILLINA CRISTALIZADA (g)	PUNTO DE FUSION (°C)	VOLUMEN DE AGUA PARA RE-CRISTALIZACION (ml)	PESO DE VAINILLINA RE-CRISTALIZADA (g)	PUNTO DE FUSION (°C)	RENDIMIENTO HASTA EXTRACCION CON CICLO HEXANO (%)
	DEL LOTE No	PESO (g)												No DE EXT.	VOL. (ml)	No DE EXT.	VOL. (ml)		No DE EXT.	VOL. (ml)		No DE EXT.	VOL. (ml)						
I								3	122-124		13.7	27	2.2	5	75	2	50	30	4	50	4.183	1	50	3.46	71-73	125	2.487	78-79	38.3
II	3	8	12	80	25	40	—		122-125	200	13.5	27	2.5	1	90	4	50	32	4	50	3.508	3	20	2.44	70-72	85	1.660	70-75	24.2
III								12			13.6	26.8	2.6	2	30	3	25	31	2	25	3.48	1	25	2.966	70-72	105	1.530	70-72	22.3
IV								2	123-124		13.65	12.5	1.9					28			2.171	2	25	1.612	77-78	56	1.471	75-76	38.4
V							38	3	122-124		13.4	12.4	2					25			2.181	1	20	1.743	74-76	61	1.402	76-77	36.8
VI								6	121-127		13.55	12.05	1.95					27			2.547	1	25	2.124	75-75	75	1.740	75-76	45.5
VII	3	4.11	9.5	40	12.5	20				100	11.4	15.5	2.3	10	20	7	25				2.856	1	20	2.712	73-75	95	1.125	70-75	32.0
VIII	14	4.18						3	115-145		11.6	15.4	2.8					22			2.513	1	20	1.781	74-76	62	1.004	71-74	28.5
IX	15	4							110-120		11.4	13	2.6								1.813	1	15	1.281	73-75	45	0.682	71-72	18.9

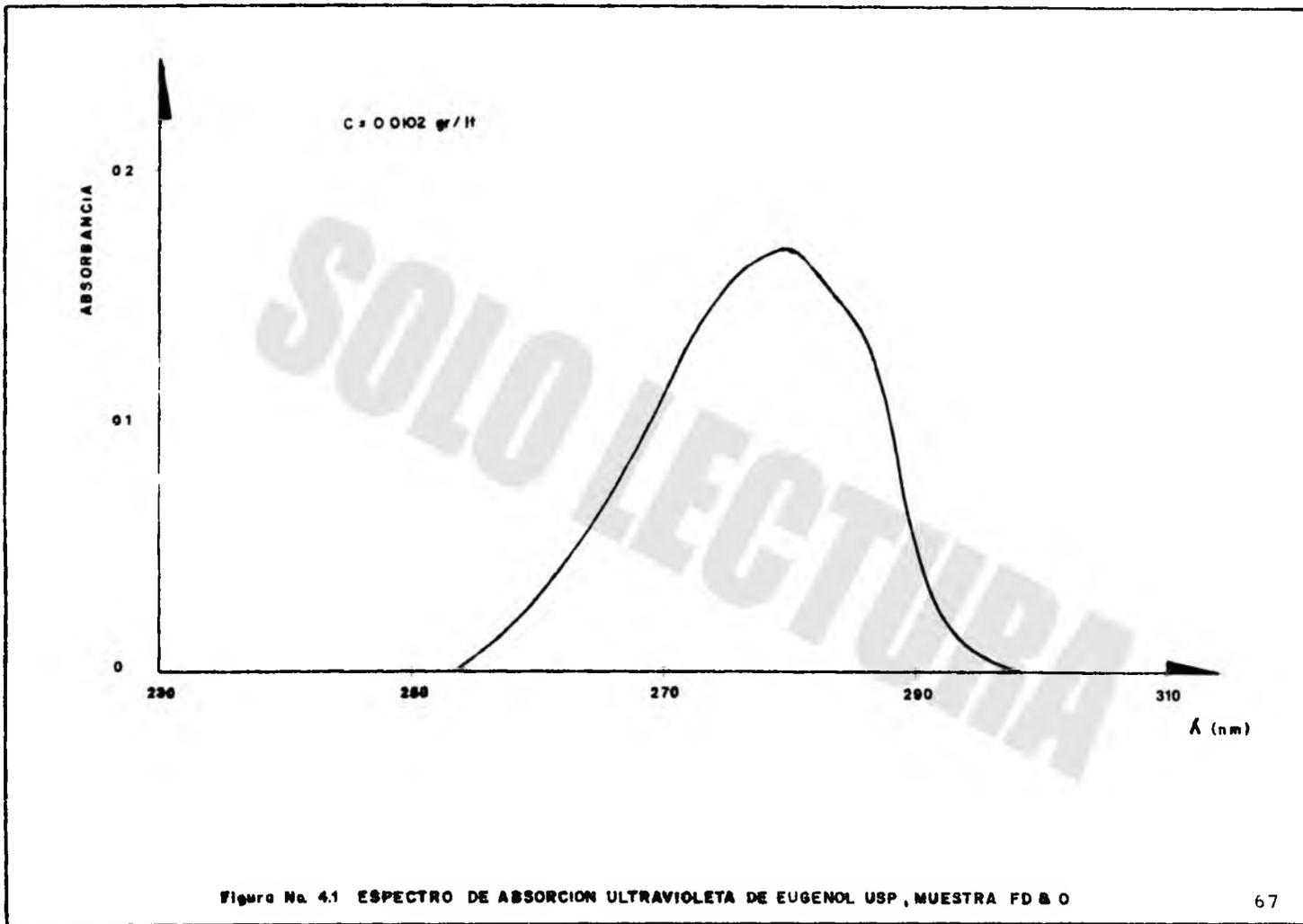


Figura No. 4.1 ESPECTRO DE ABSORCION ULTRAVIOLETA DE EUGENOL USP, MUESTRA FD & O

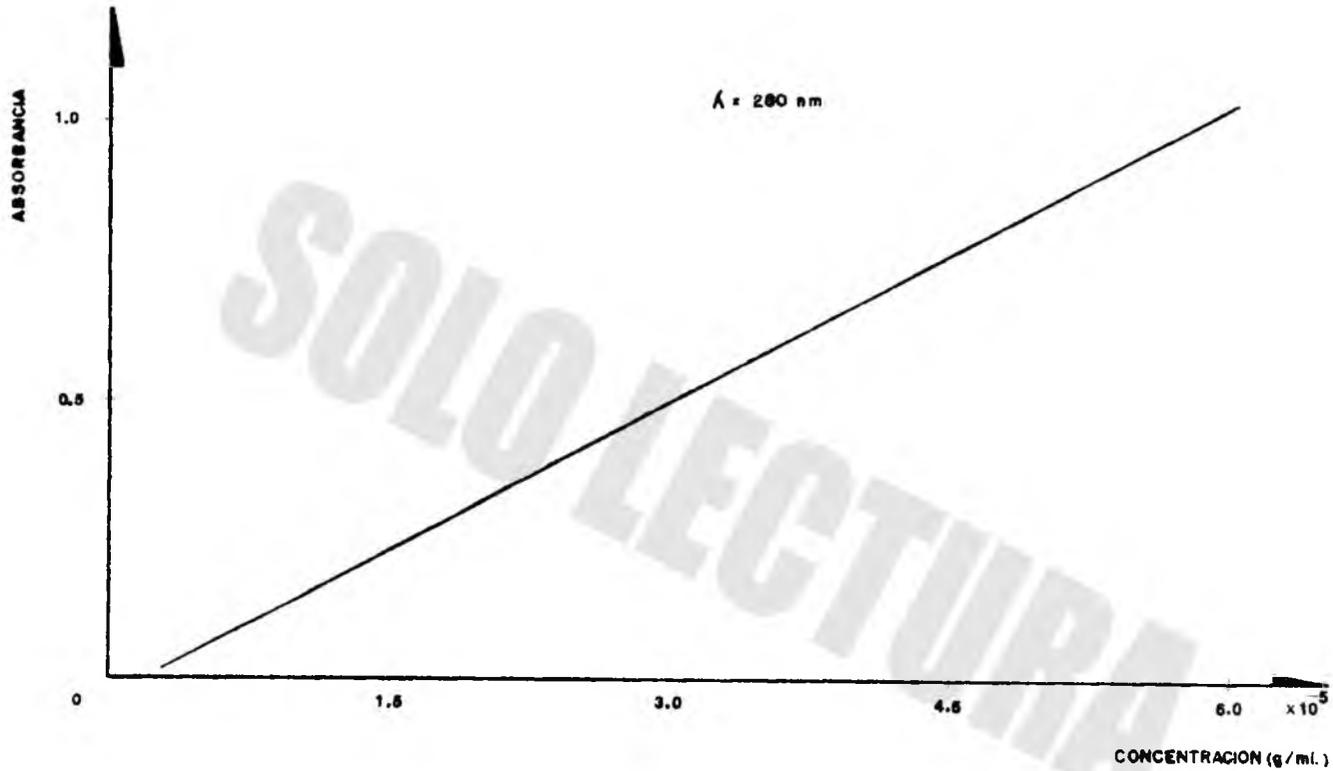


Figura No. 4.2 CURVA DE CALIBRACION DE EUGENOL USP, MUESTRA FD 8 0

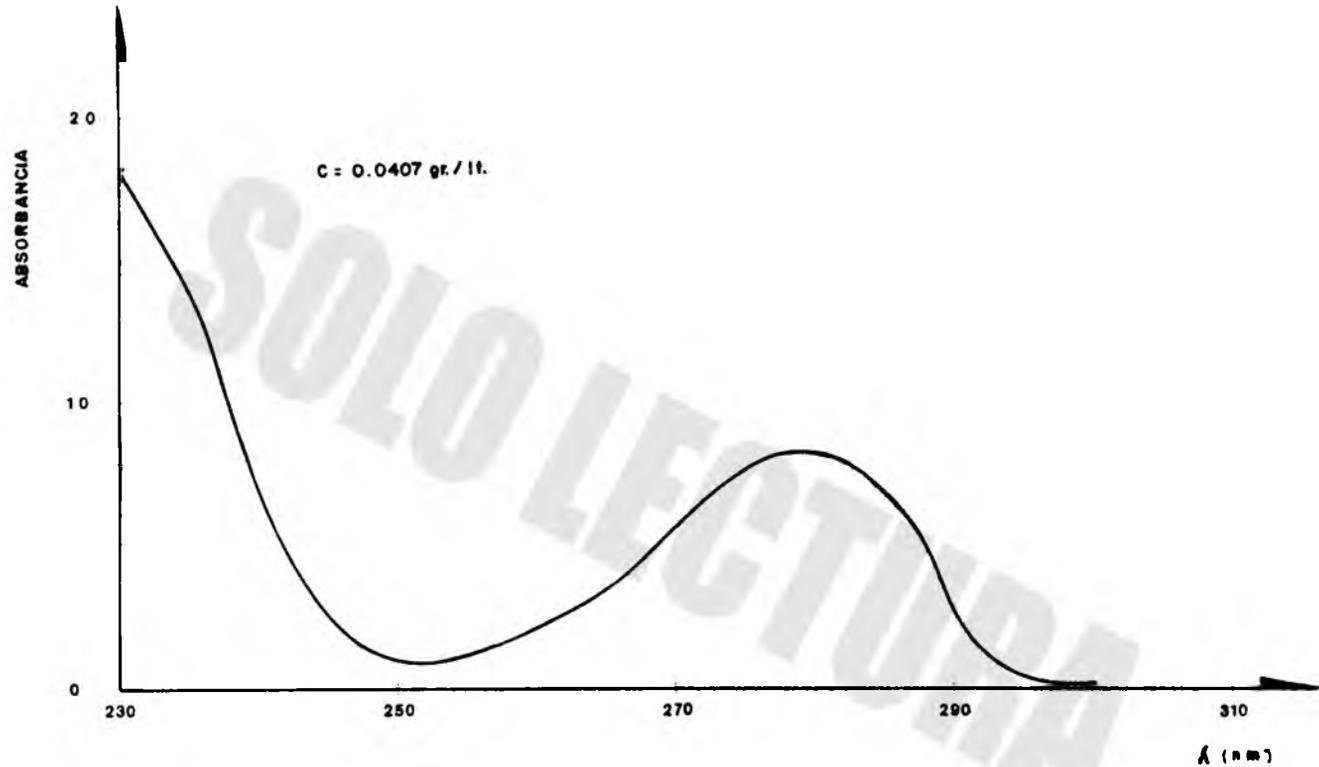


Figura No. 4.3 ESPECTRO DE ABSORCION ULTRAVIOLETA DE EUGENOL, MUESTRA GIVAUDAN.

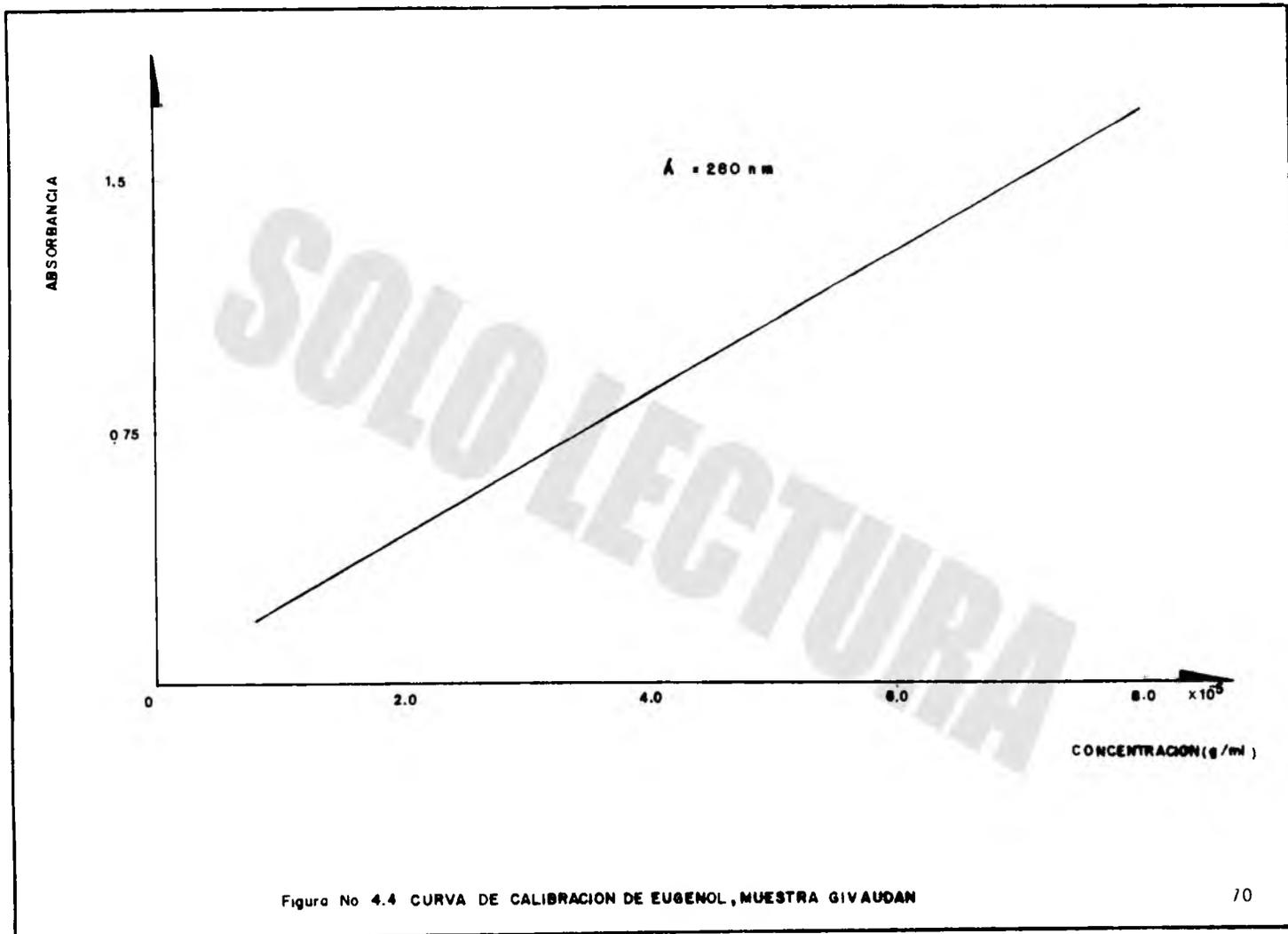


Figura No 4.4 CURVA DE CALIBRACION DE EUGENOL, MUESTRA GIVAUDAN

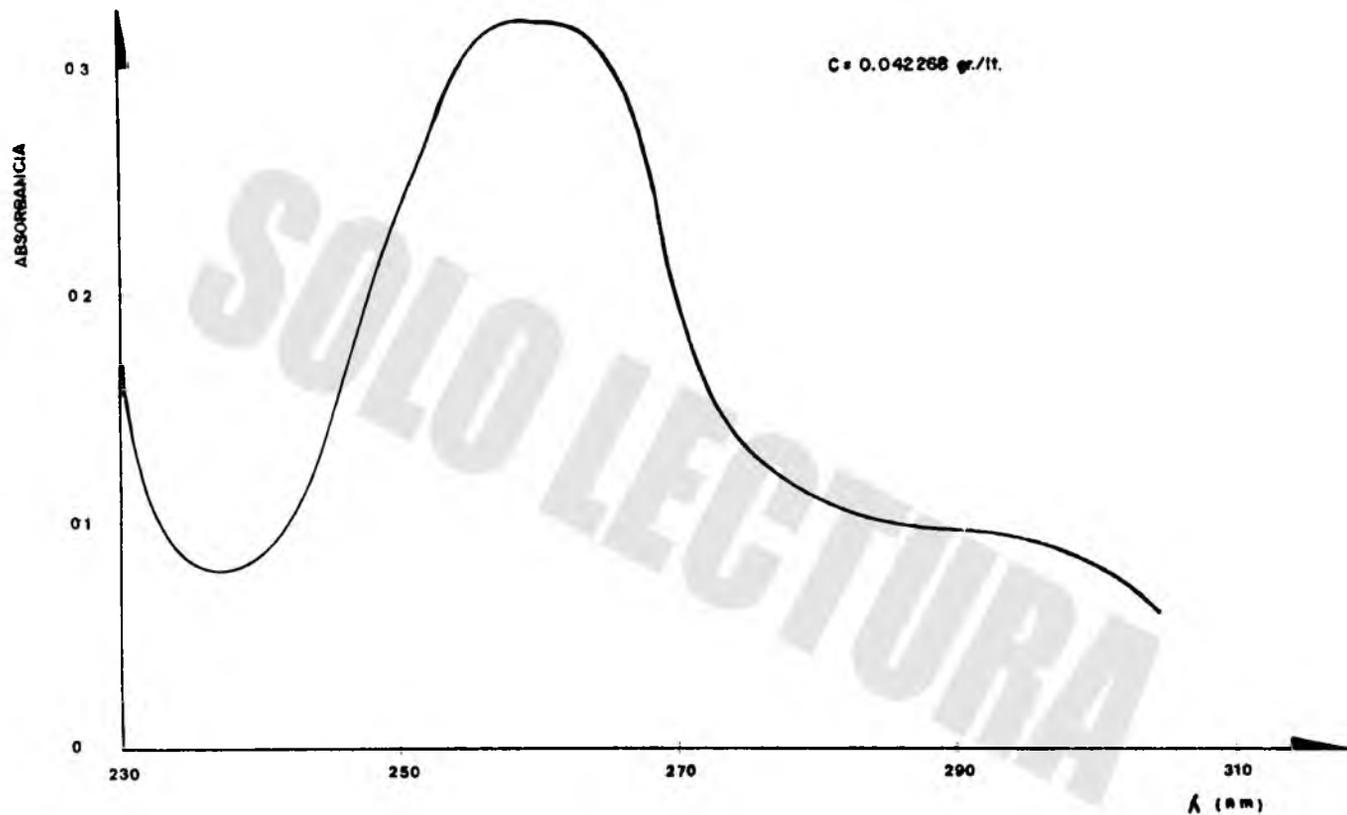


Figura No. 4.5 ESPECTRO DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA DE ISOEUGENOL,
MUESTRA GIVAUDAN.

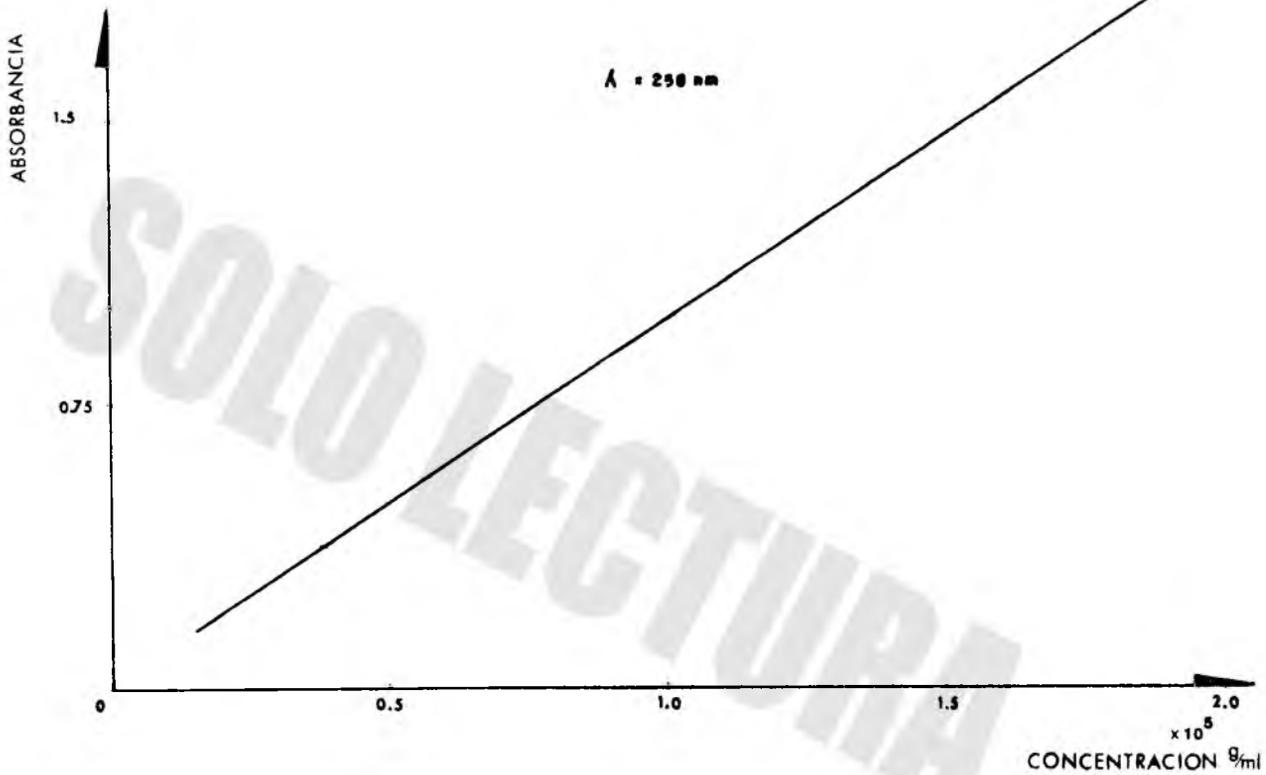


Figura No. 4.8 CURVA DE CALIBRACION DE ISOEUGENOL, MUESTRA 6WAUDAN

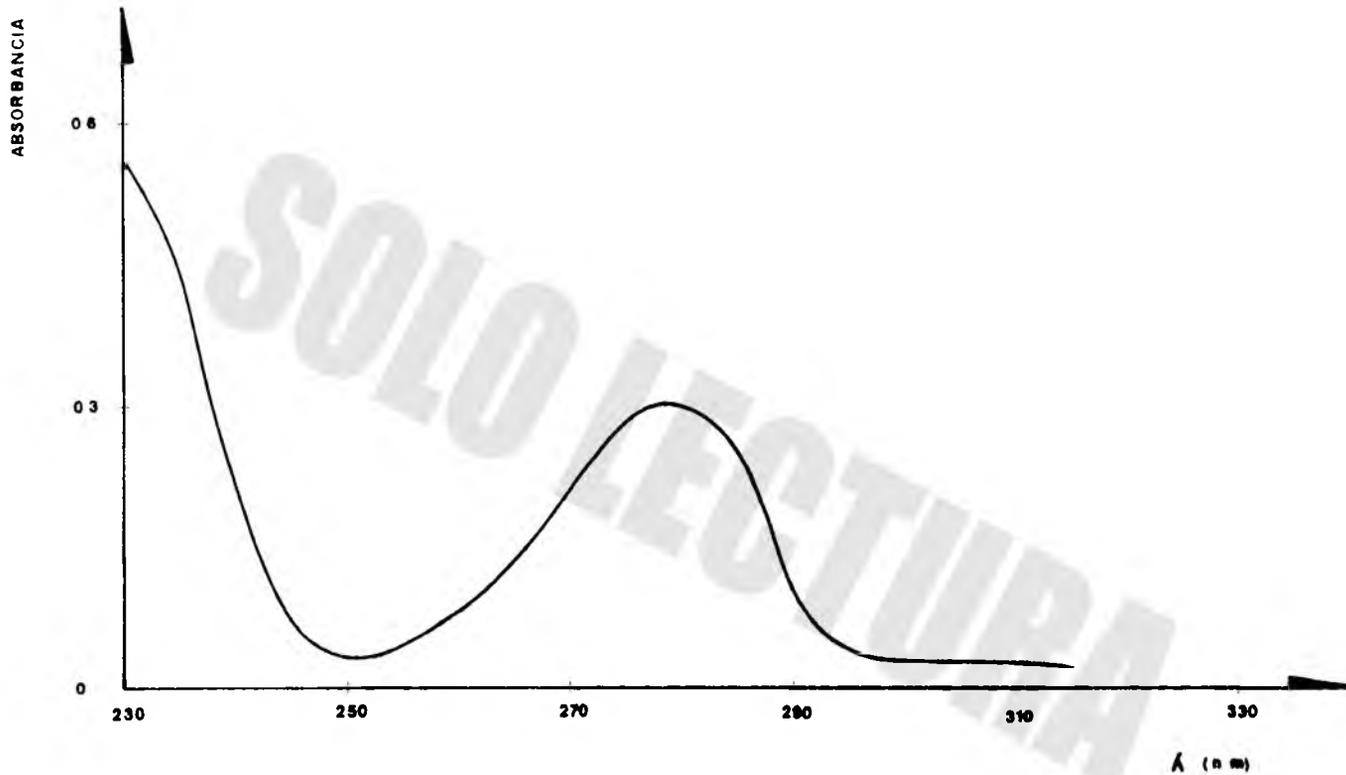


Figura No. 4.7 ESPECTRO DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA DE ACEITE DE CLAVO RECTIFICADO, MUESTRA GIVAUDAN.

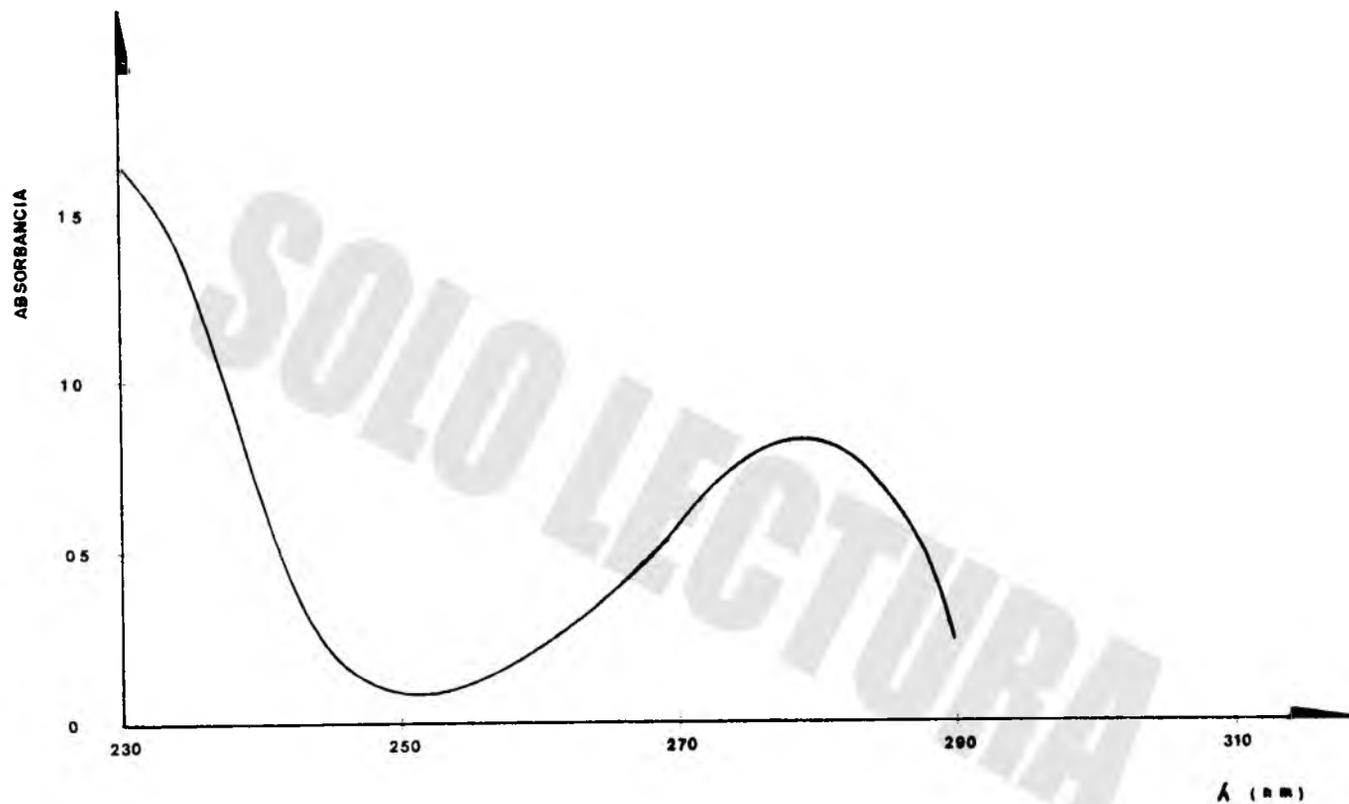


Figura No. 4.0 ESPECTRO DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA DE ACEITE ESENCIAL DE CLAVO MADAGASCAR, MUESTRA GIVAUDAN.

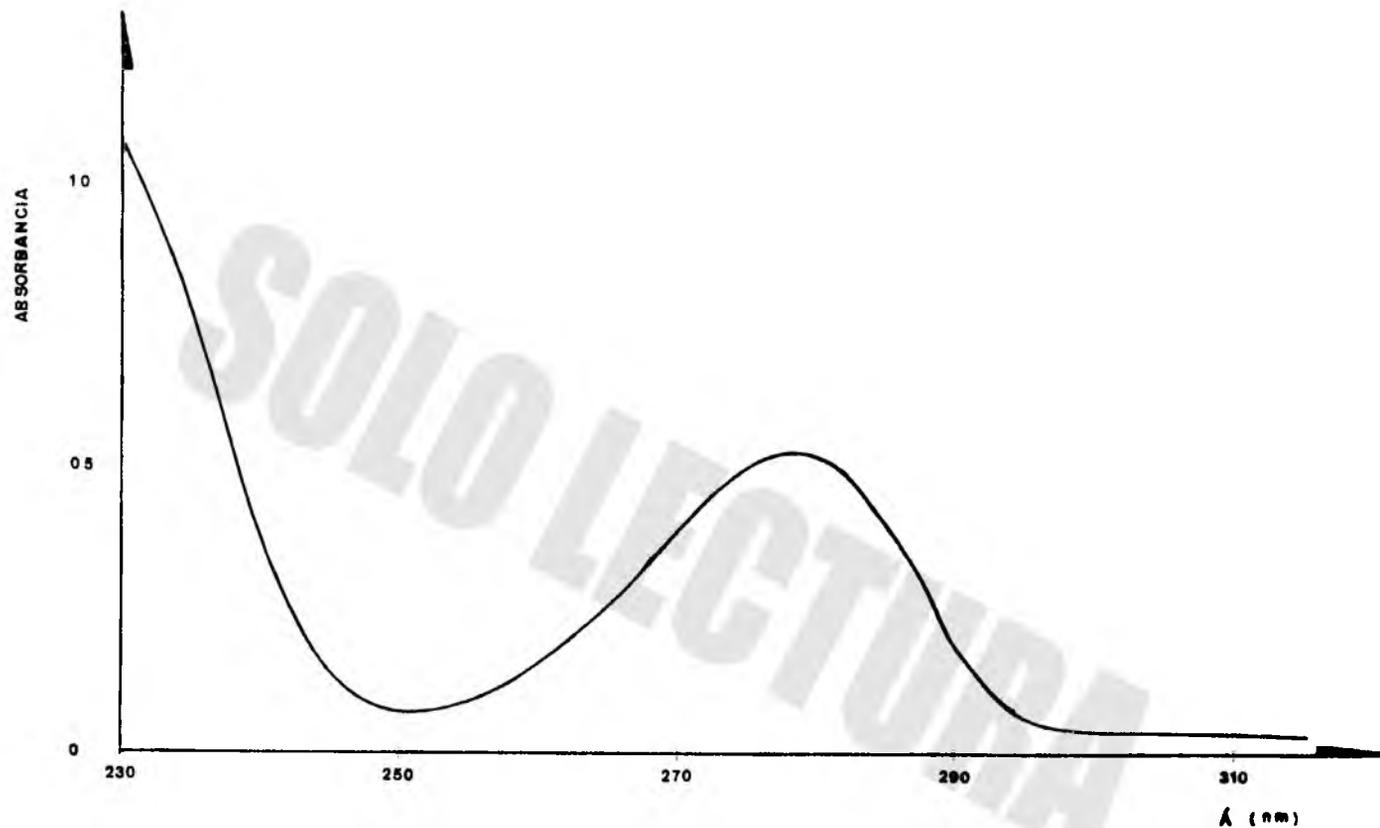


Figure No. 4 9 ESPECTRO DE ABSORCION ULTRAVIOLETA DE ACEITE ESENCIAL DE CLAVO, MUESTRA FELTON.

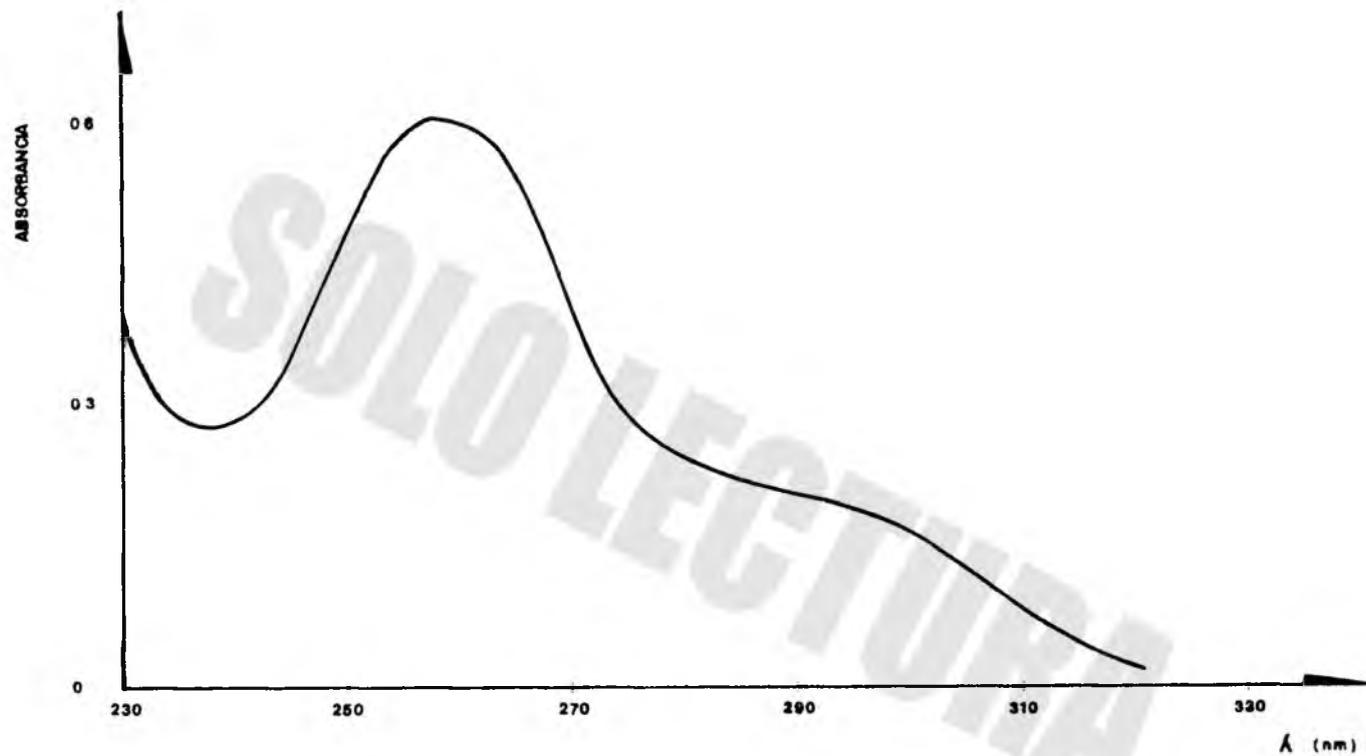


Figura No. 410 ESPECTRO DE ABSORCION ULTRAVIOLETA DE ISOEUGENOL OBTENIDO DEL EUGENOL USP, MUESTRA FD 8 0 (LOTE No. 10)

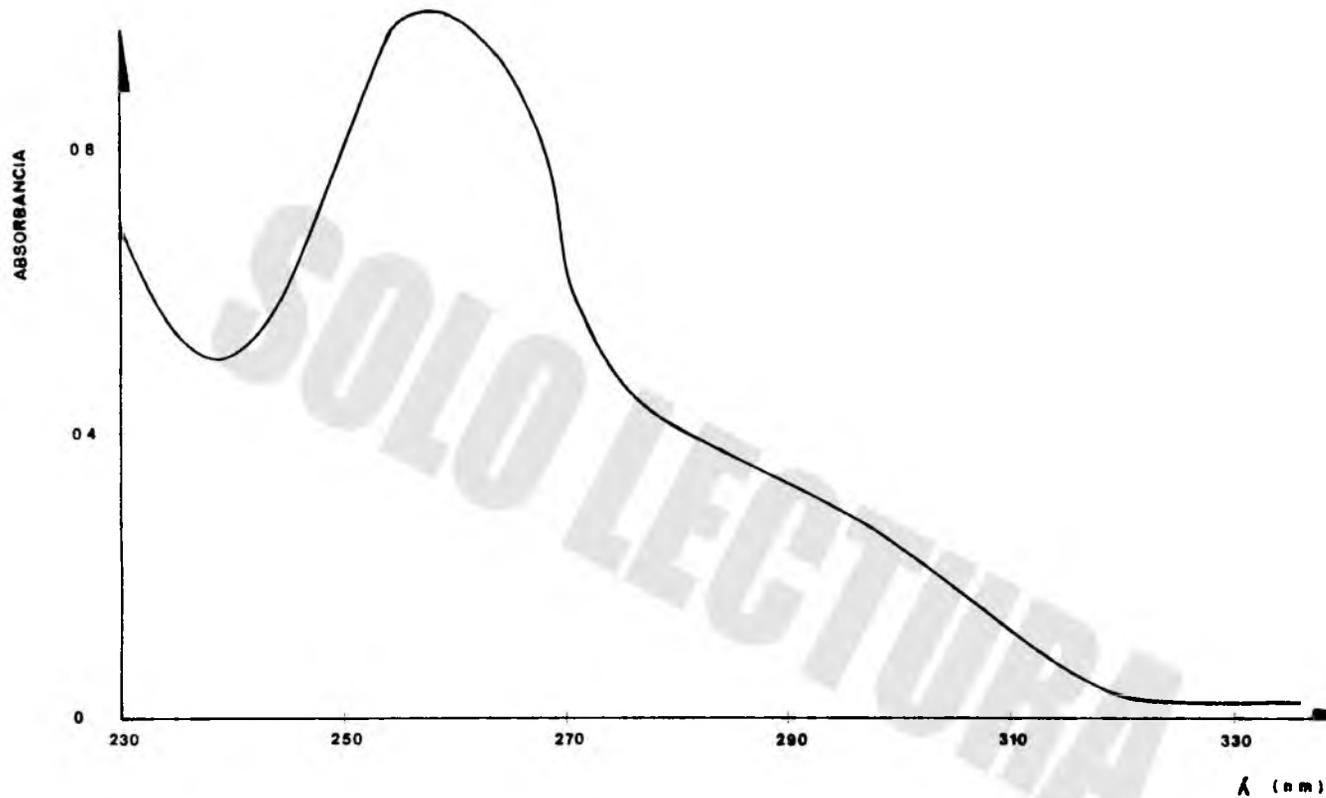


Figure No. 411 ESPECTRO DE ABSORCION ULTRAVIOLETA DE ISOEUGENOL OBTENIDO DE EUGENOL USP, MUESTRA FD 8 O (LOTE No.13)

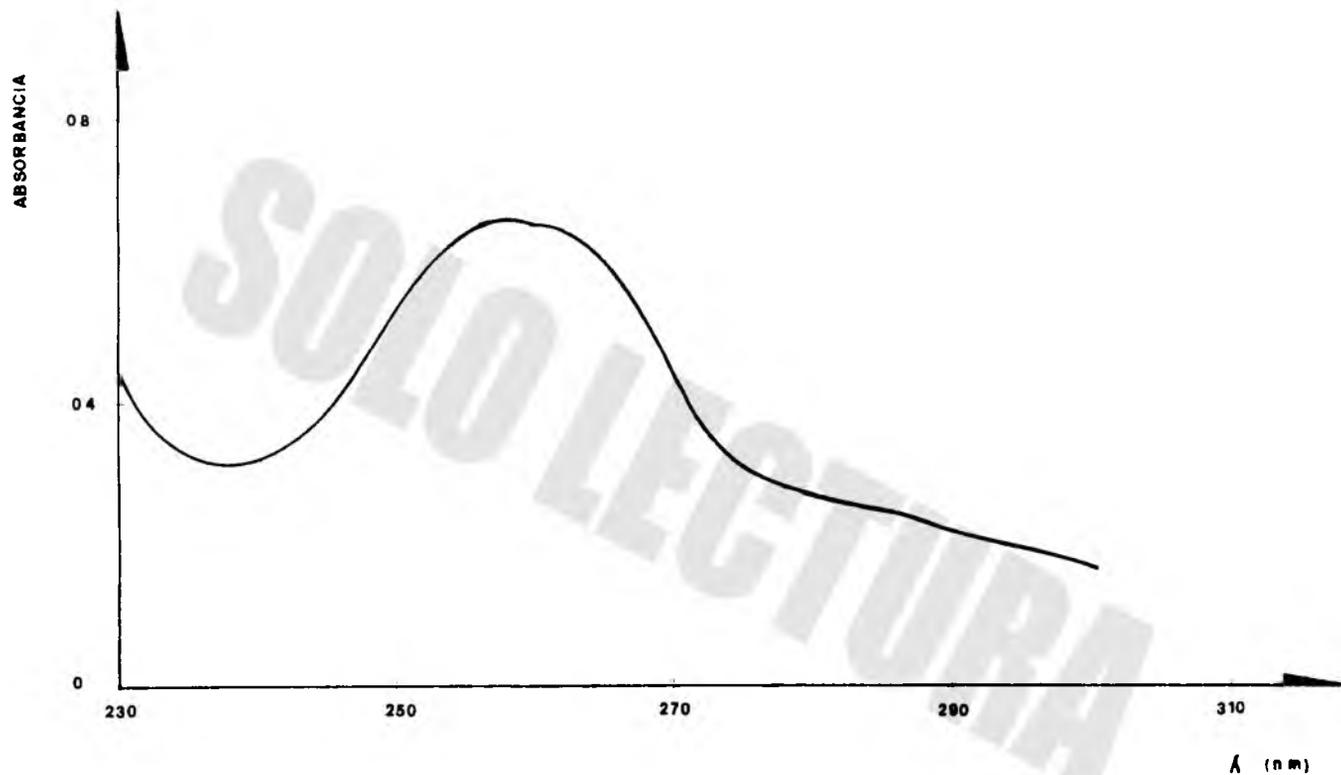


Figura No. 4.12 ESPECTRO DE ABSORCION ULTRAVIOLETA DE ISOEUGENOL OBTENIDO DEL ACEITE ESENCIAL DE CLAVO RECTIFICADO, MUESTRA GNAUDAN (LOTE No.11)

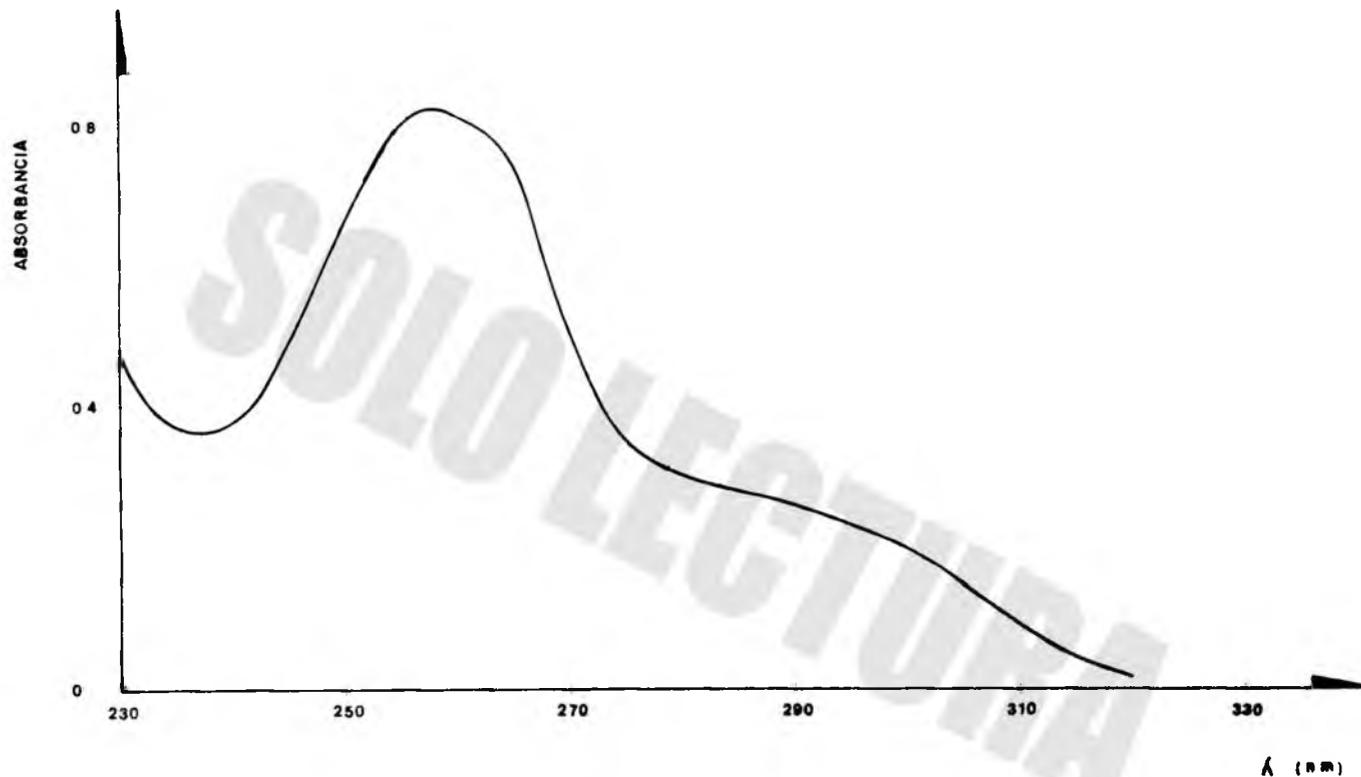


Figura No 4,13 ESPECTRO DE ABSORCION ULTRAVIOLETA DE ISOEUGENOL
OBTENIDO DEL ACEITE ESENCIAL DE CLAVO RECTIFICADO,
MUESTRA GIVAUDAN (LOTE No 14)

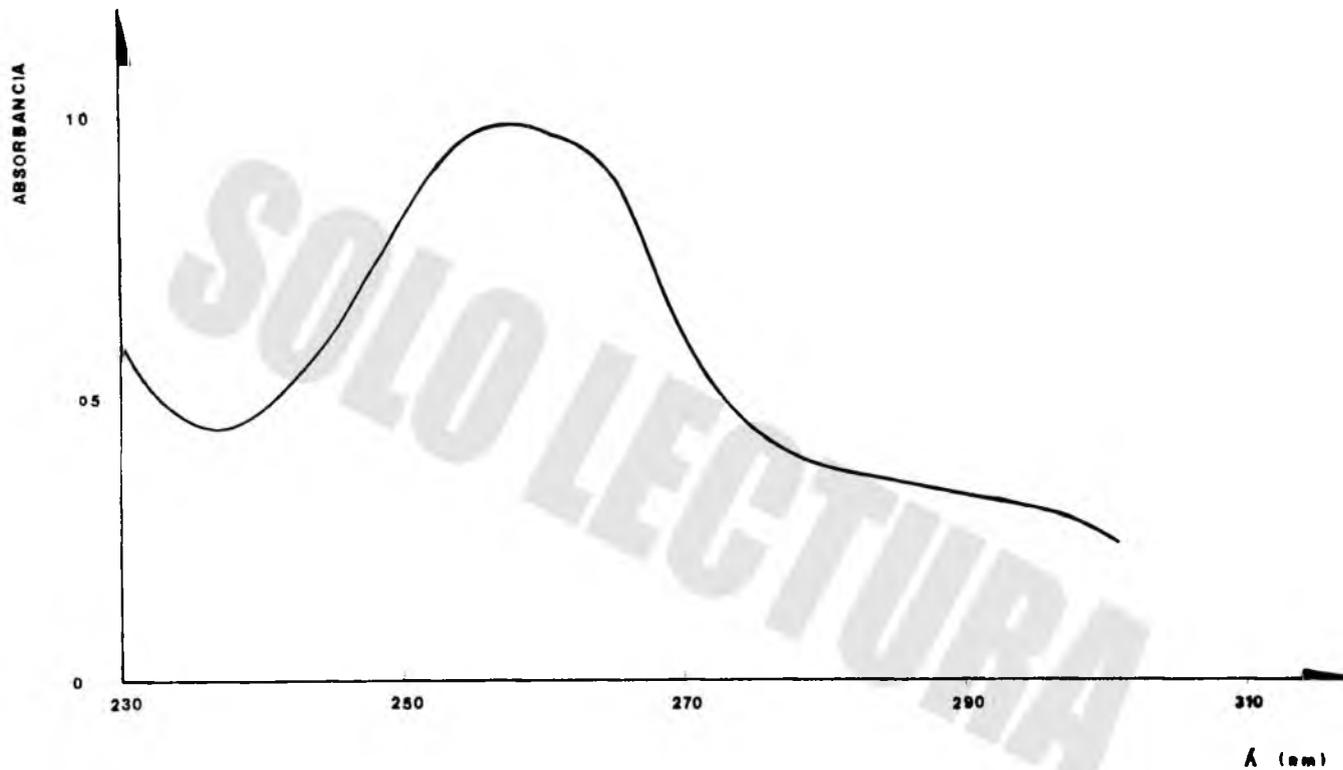


Figura No. 4.14 ESPECTRO DE ABSORCION DE ULTRAVIOLETA DE ISOEUGENOL OBTENIDO DE LA MUESTRA DE ACEITE ESENCIAL DE OLAVO IMPURO (LOTE No.12)

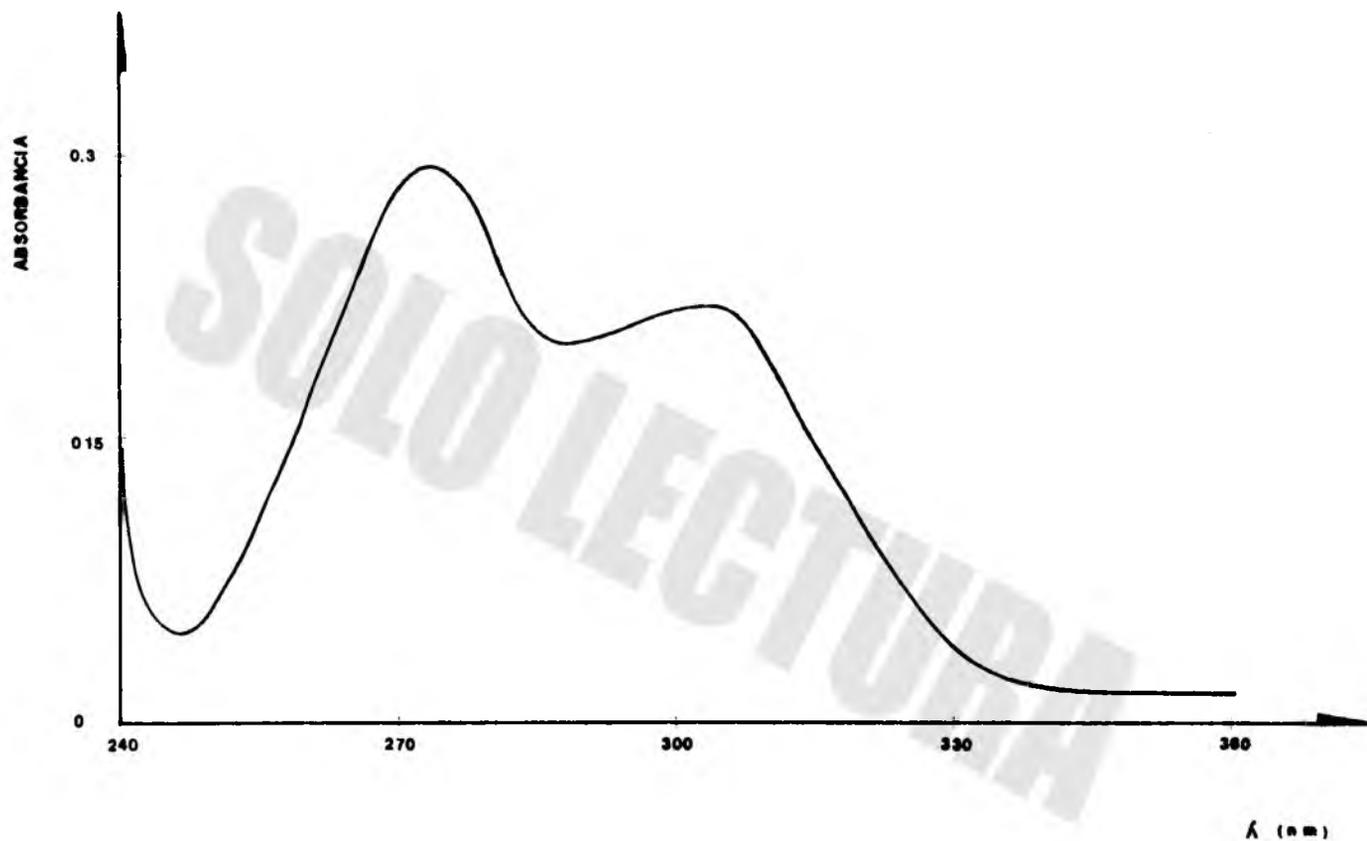


Figura No. 4.15 ESPECTRO DE ABSORCION ULTRAVIOLETA DE VAINILLINA OBTENIDA

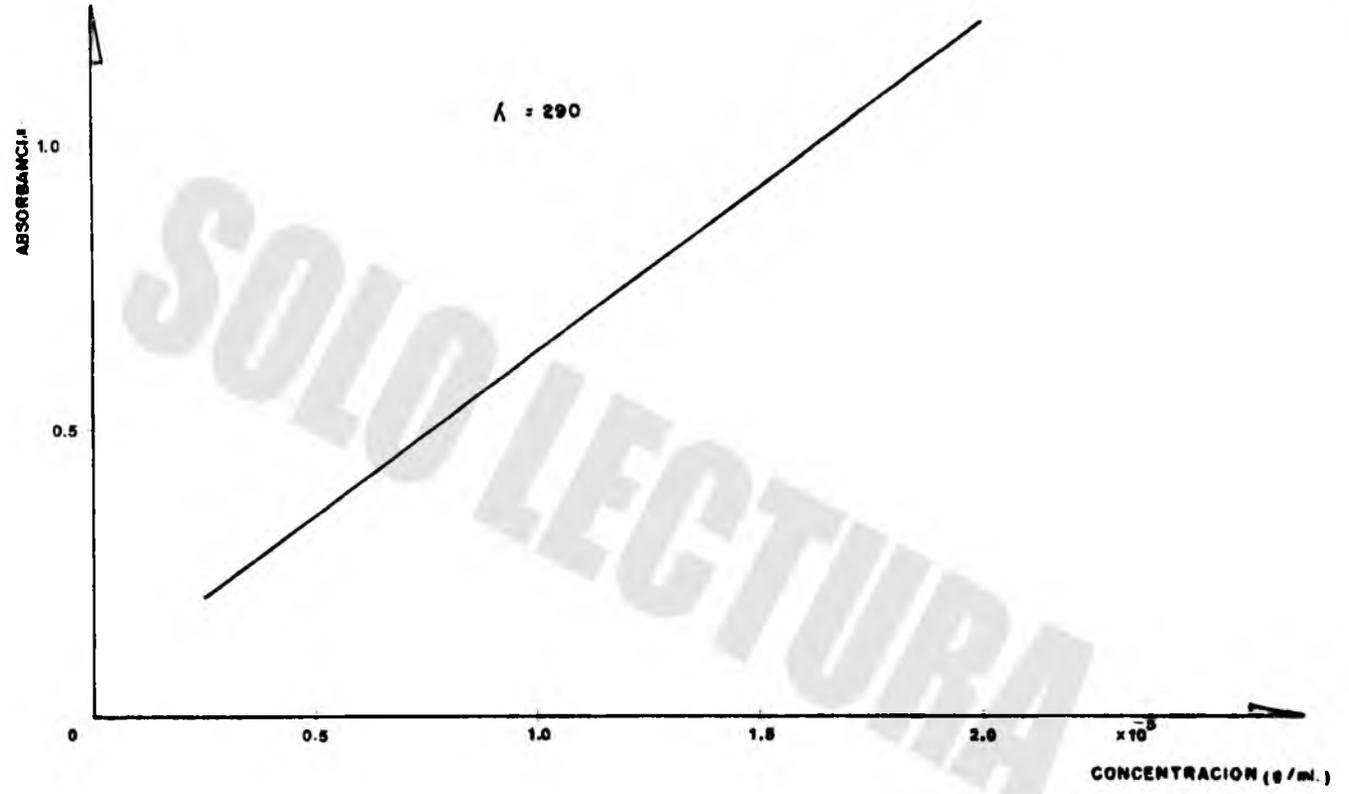


Figura No 4.16 CURVA DE CALIBRACION DE VAINILLINA USP

R 286 U

FIGURA No. 4.17

EUGENOL

SADTLER

Research Laboratories, Inc.

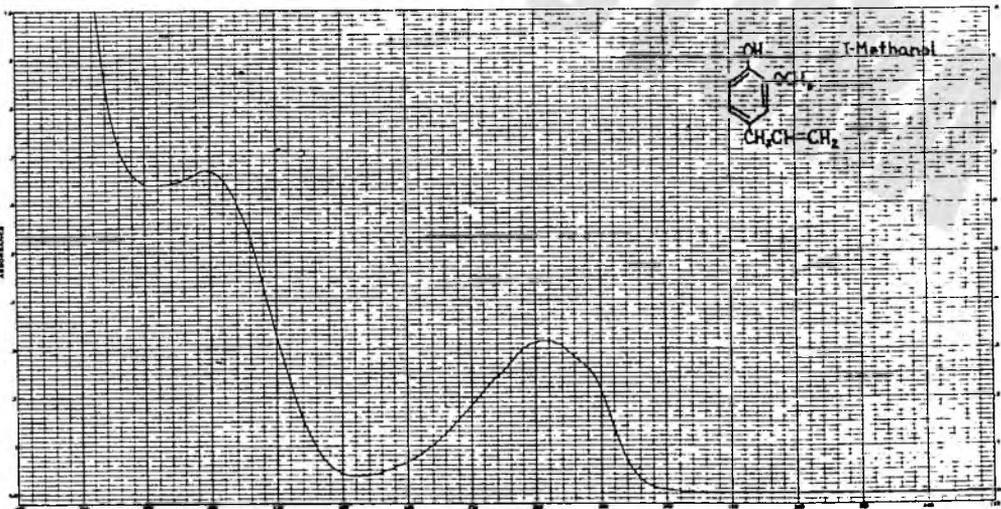


Mol. Form. $C_{10}H_{12}O_2$

Mol. Wt. 164.20

Source Fritzsche Brothers

		A	B	C	D	E
Methanol I	Conc. g/L	0.0801	0.0801			
	a_m	3230	6870			
	λ Max. $m\mu$	281.5	229			
	Cell mm	2	2			
<hr/>						
Methanol KOH II	Conc. g/L	0.0801	0.0801	0.0400		
	a_m	3220	5920	33300		
	λ Max. $m\mu$	289	237	203		
	Cell mm	2	2	1		
<hr/>						
Methanol HCl III	Conc. g/L	0.0801	0.0801			
	a_m	3130	6580			
	λ Max. $m\mu$	281	229			
	Cell mm	2	2			



R 739 U

VANILLIN

FIGURA No. 4.18

SADTLER

Mol. Form. $C_8H_8O_3$

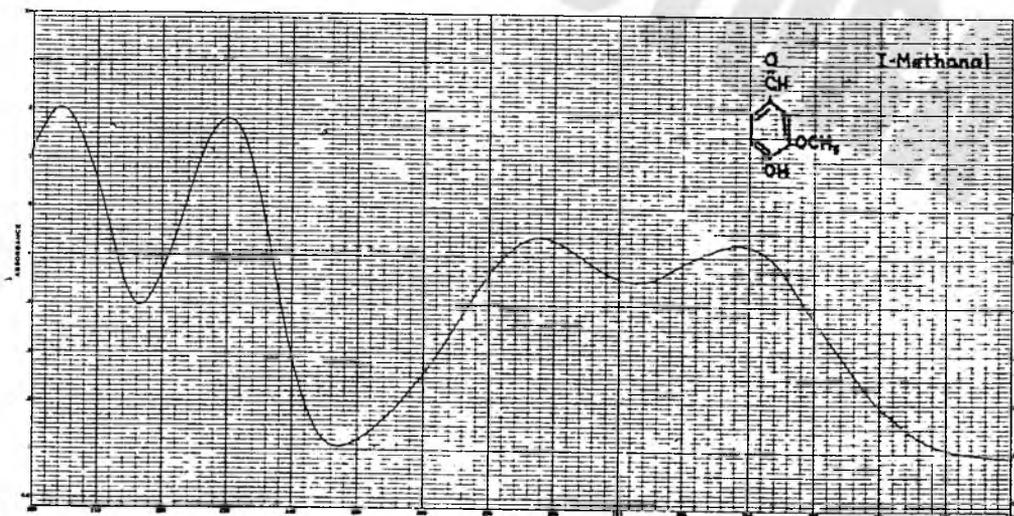
Research Laboratories, Inc.

Mol. Wt. 152.14

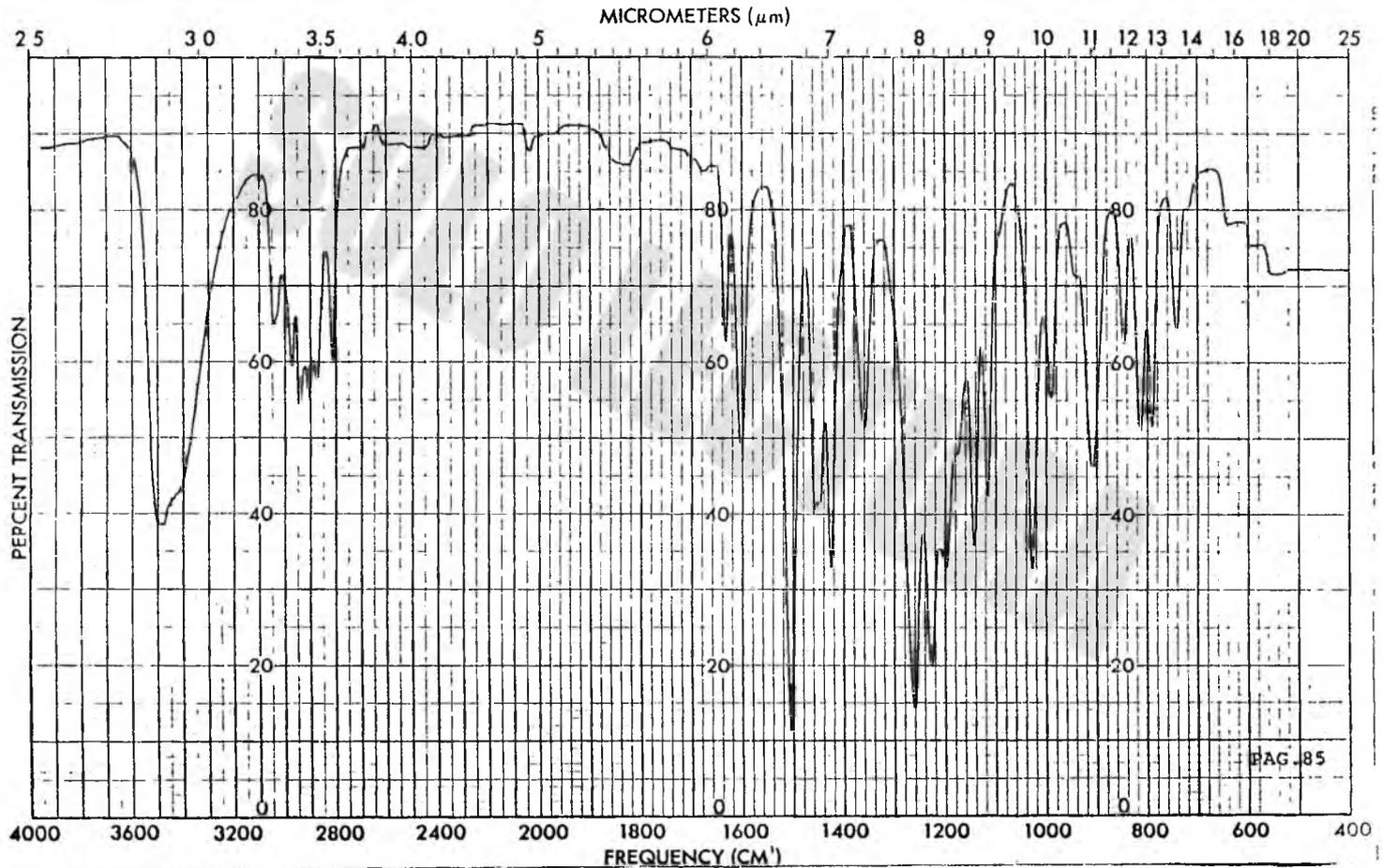
Source Givaudan - Delawanna, Inc.



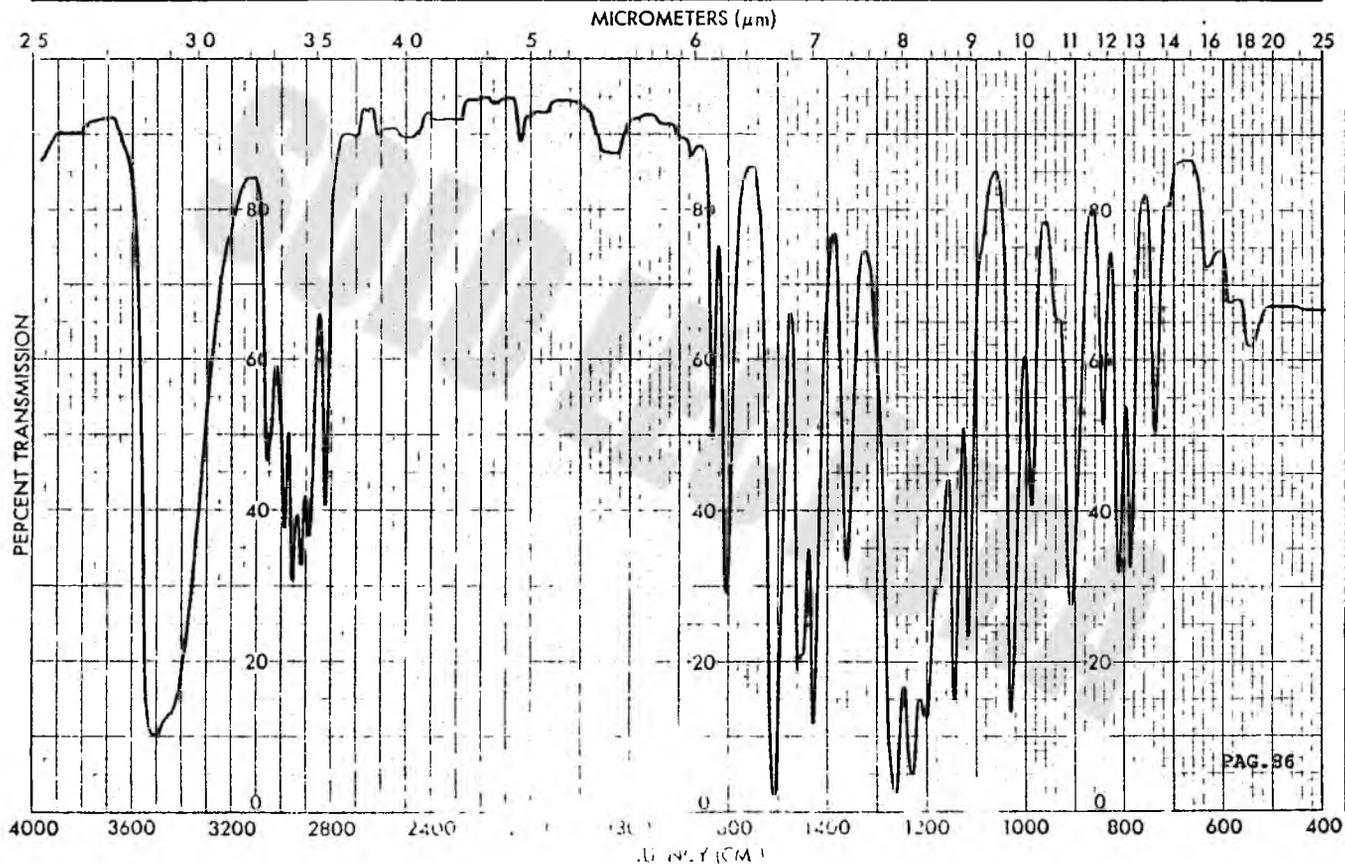
		A	B	C	D	E
Methanol I	Conc. g/L	0.0800	0.0800	0.0800		
	a_m	10200	10300	14800		
	λ Max. $m\mu$	308.5	278	230		
	Cell mm	1	1	1		
Methanol KOH II	Conc. g/L	0.0400	0.0400			
	a_m	27800	9400			
	λ Max. $m\mu$	349	250			
	Cell mm	1	1			
Methanol HCl III	Conc. g/L	0.0800	0.0800	0.0800		
	a_m	4180	6090	10600		
	λ Max. $m\mu$	308	278	230		
	Cell mm	1	1	1		



CONCENTRATION _____	SCAN MODE ACCY <input type="checkbox"/>	SURVEY <input type="checkbox"/>	SPECTRUM NO. 4.19
THICKNESS _____	III ENERGY <input type="checkbox"/>	CAL <input type="checkbox"/>	SAMPLE EUGENOL USP
PHASE SOLID _a	RESOLUTION <input type="checkbox"/>		
REMARKS _____	OPERATOR FCO. SOSA	DATE 29-IX-82	ORIGIN FRITZSCHE-D & O

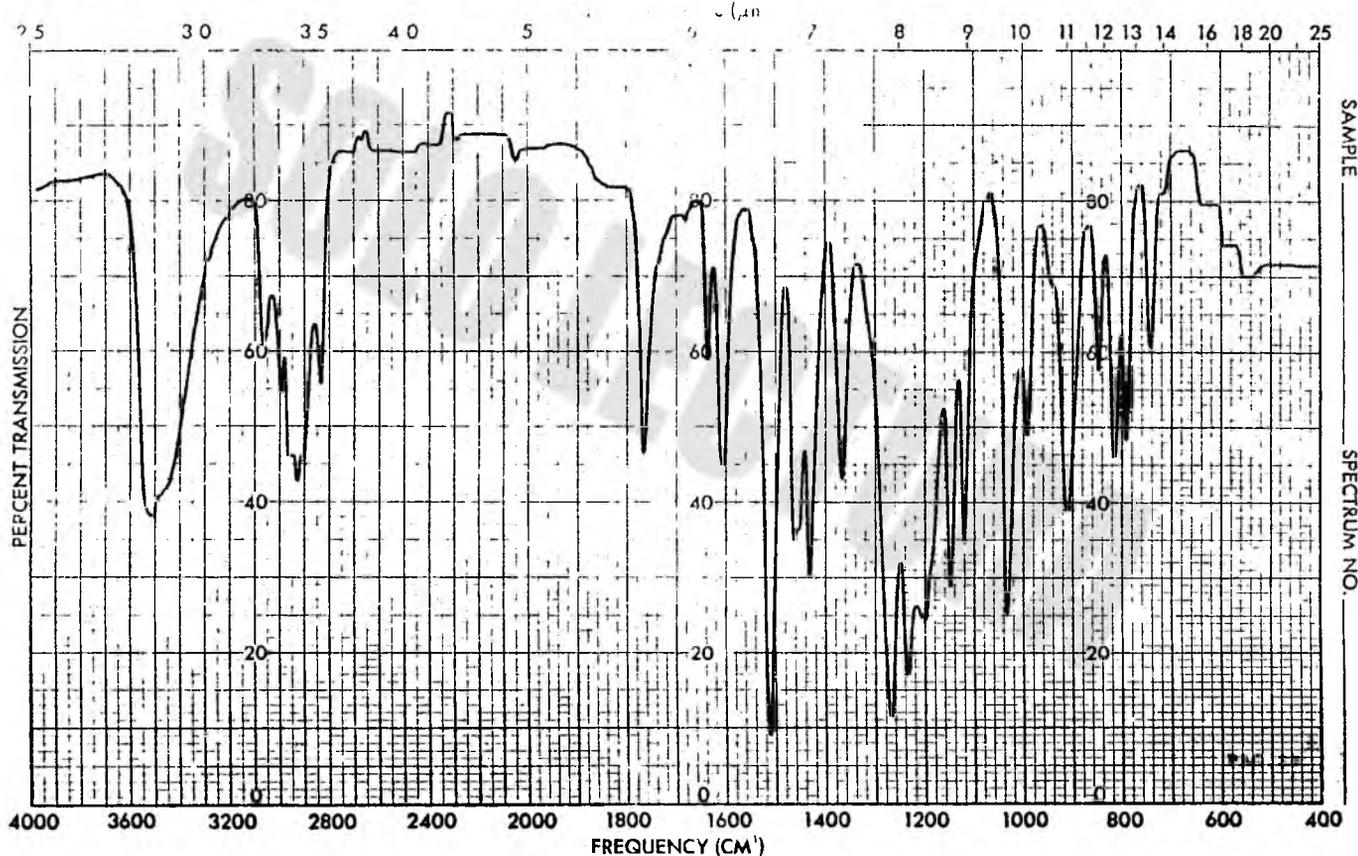


CONCENTRATION _____	SCAN MODE ACCY <input type="checkbox"/>	SURVEY <input type="checkbox"/>	SPECTRUM NO <u>4.20</u>
THICKNESS _____	HI ENERGY <input type="checkbox"/>	CAL <input type="checkbox"/>	SAMPLE <u>EUGENOL, MUESTRA GIVAU-</u>
PHASE <u>SOLIDA</u>	RESOLUTION <input type="checkbox"/>		<u>DAN</u>
REMARKS _____	OPERATOR <u>PCO. SOSA</u>	<u>29/IX/82</u>	ORIGIN _____



SAMPLE _____ SPECTRUM NO. _____

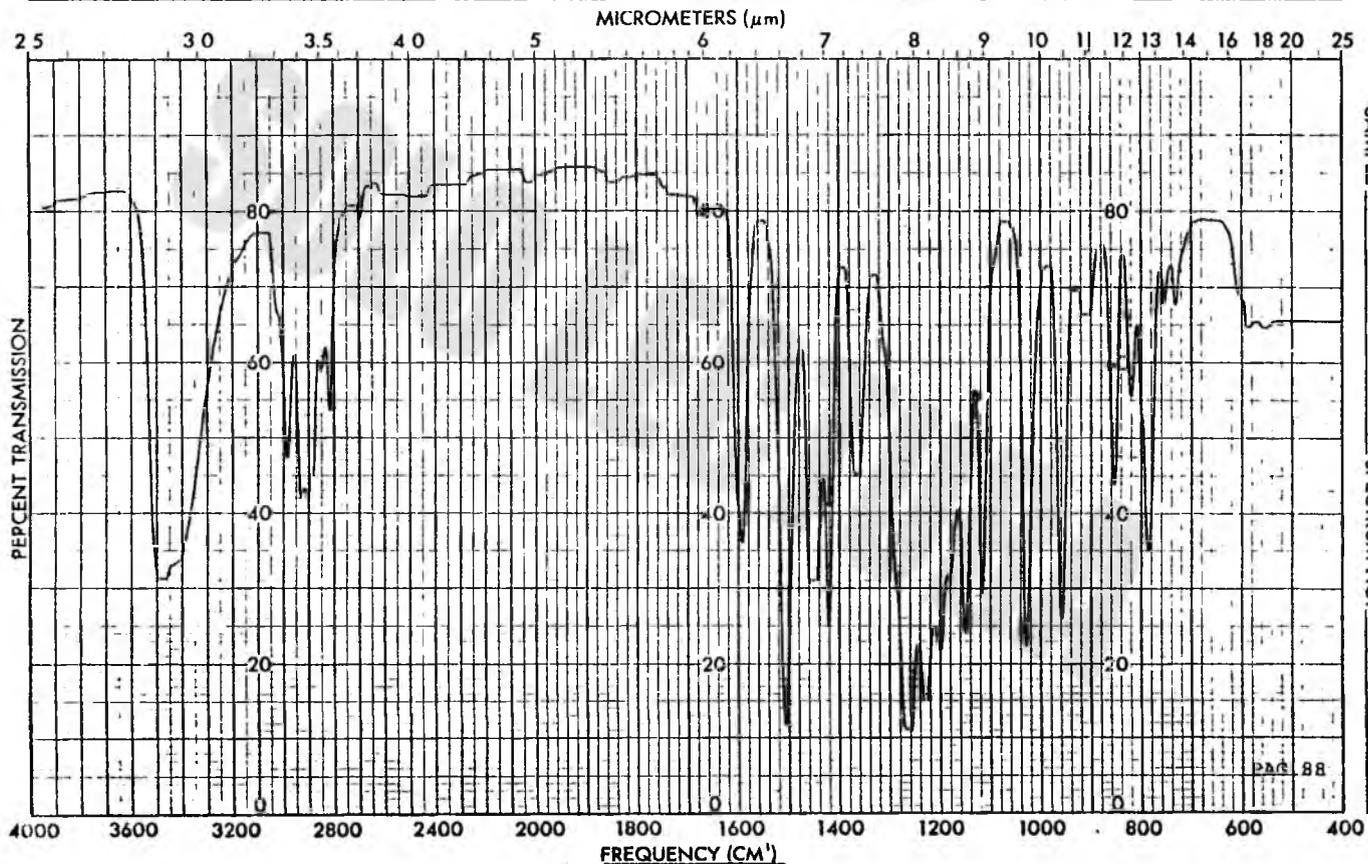
CONCENTRACION _____	SAMPLE NO. _____	SPECTRUM NO. <u>4.21</u>
FINCHES _____	DATE _____	SAMPLE <u>ACEITE ESENCIAL DE CLAVO</u>
PHASE <u>SOLIDA</u>	OPERATOR <u>PCO. SOZA</u>	ORIGIN <u>MUESTRA FELTON</u>
TEMPERATURE _____	DATE <u>29/IX/82</u>	



NO. 007-1493

PERKIN-ELMER

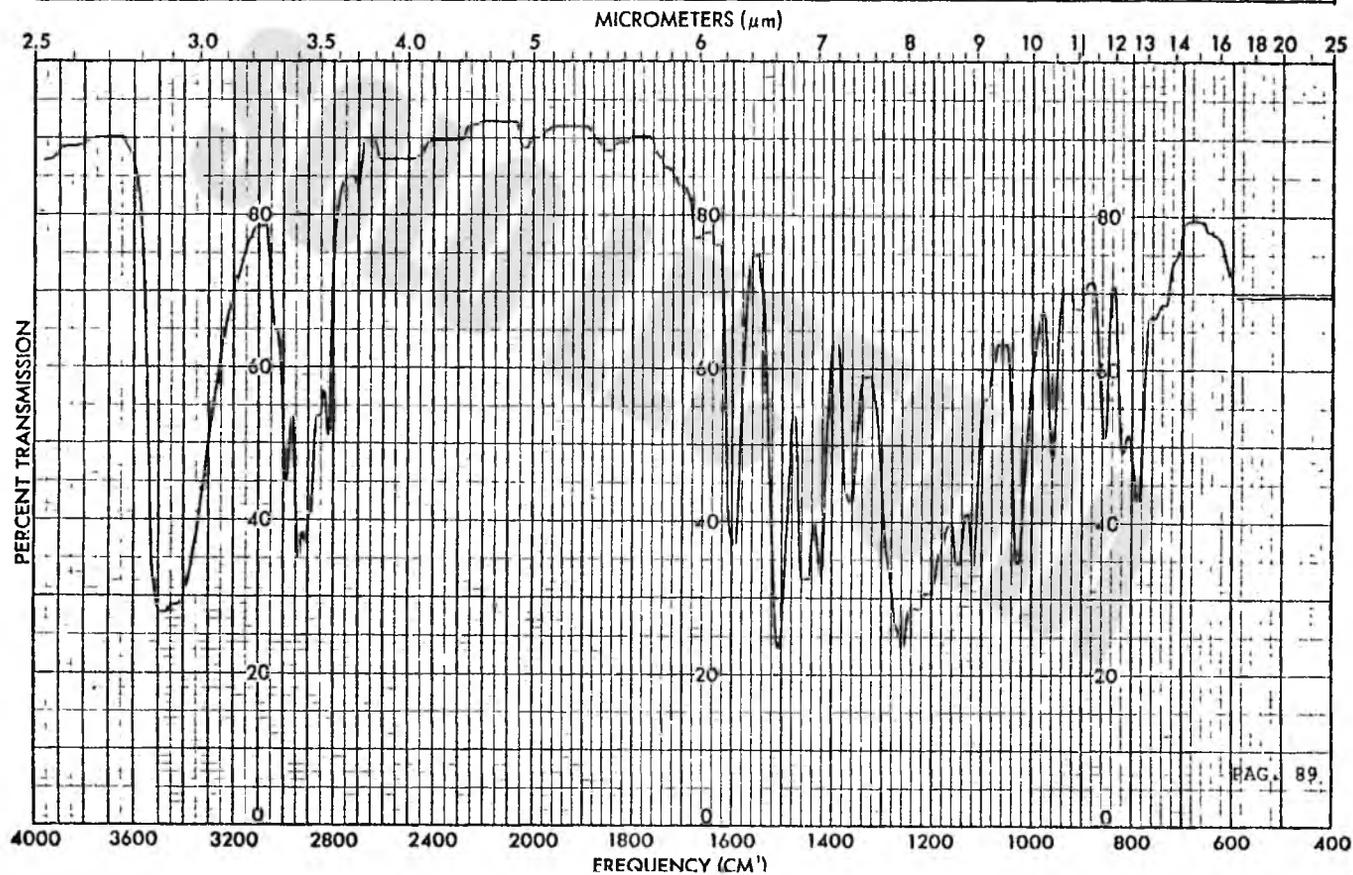
CONCENTRATION _____	SCAN MODE	ACY []	SURVEY []	SPECTRUM NO. 4.22
THICKNESS _____		HIL ENERGY []	CAL []	SAMPLE ISOEUGENOL, MUESTRA
PHASE SOLIDA		RESOLUTION []		GIUVAUDAN
REMARKS _____	OPERATOR FCO. SO3A	DATE 29/IX/82	ORIGIN _____	



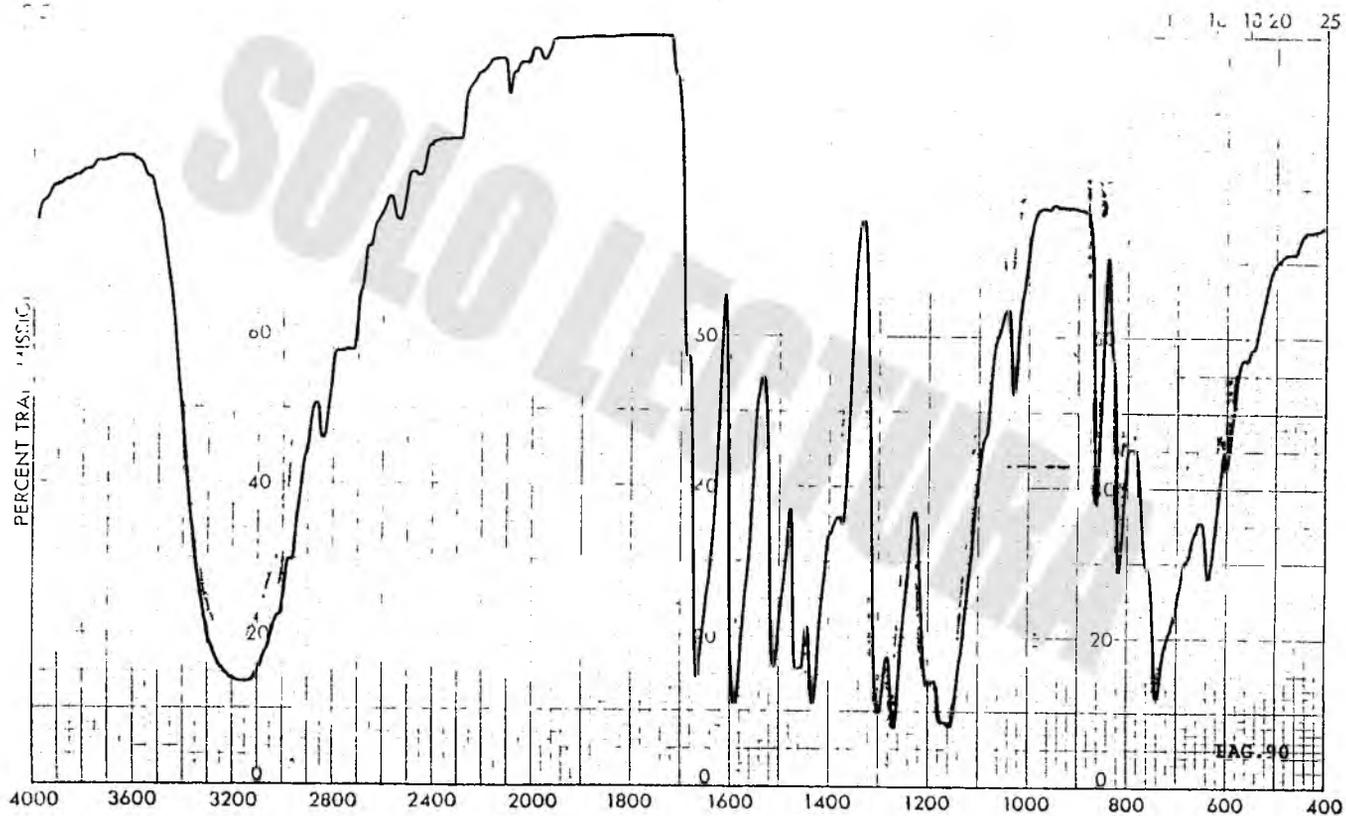
NO. 007-1493

PERKIN-ELMER

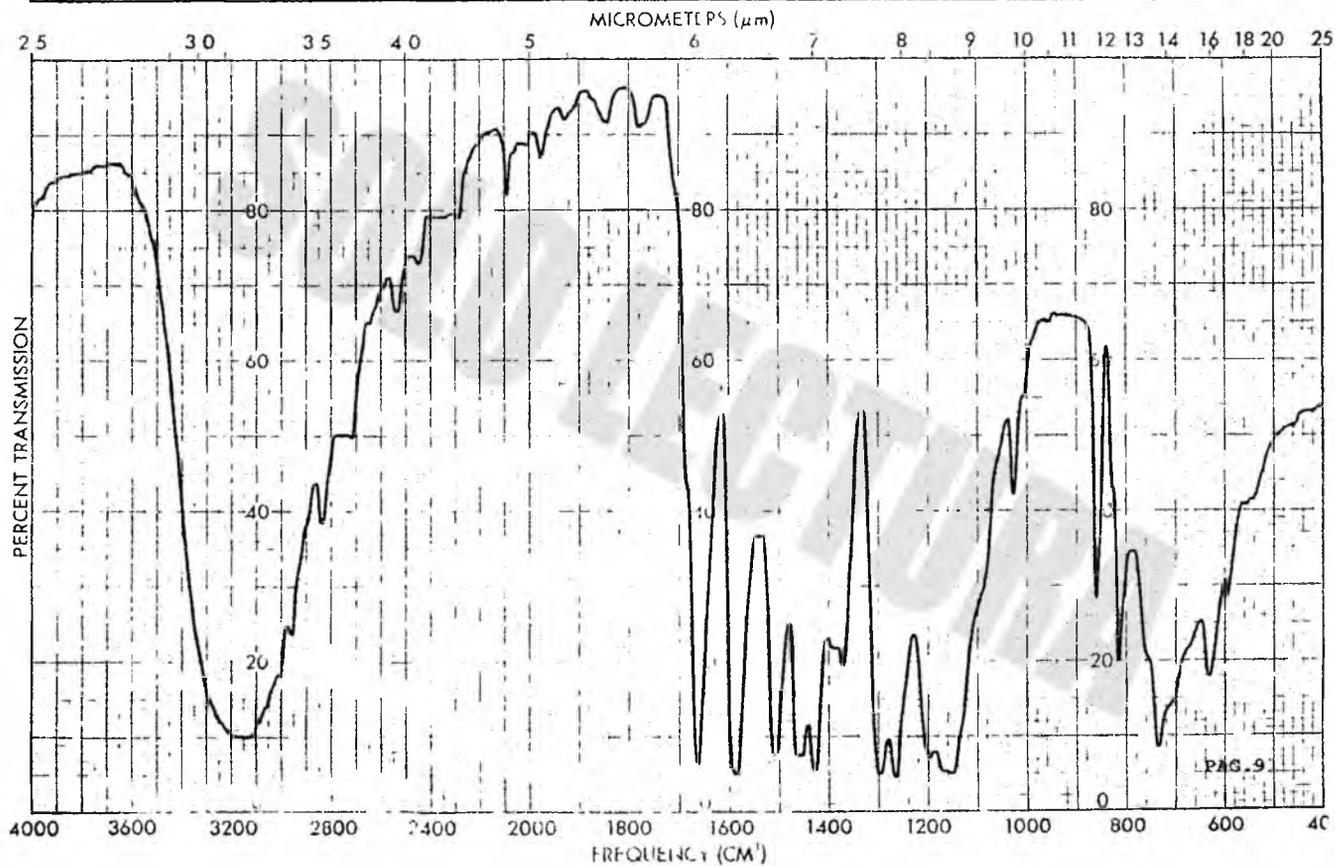
CONCENTRATION _____	SCAN MODE	ACCY <input type="checkbox"/>	SURVEY <input checked="" type="checkbox"/>	SPECTRUM NO. <u>4.23</u>
THICKNESS _____		HI ENERGY <input type="checkbox"/>	CAL <input type="checkbox"/>	SAMPLE <u>ISOEUGENOL (LOTE 10)</u>
PHASE <u>SOLIDA</u>		RESOLUTION <input type="checkbox"/>		
REMARKS _____	OPERATOR <u>FCO. SOSA</u>	DATE <u>29/IX/82</u>		ORIGIN <u>OBTENIDO DEL ACEITE RECT.</u>



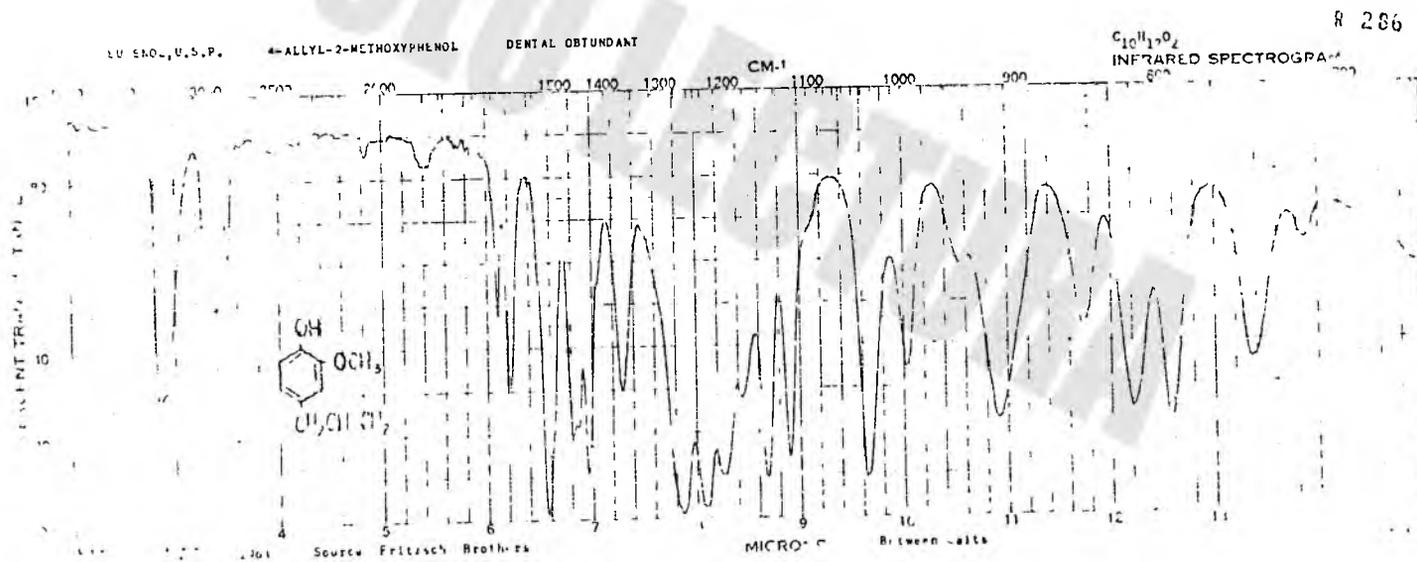
DESCRIPCIÓN ESTADO SOLIDA CANTIDAD	* PCO. SOSA 6/XII/82	4.24 VAINILLINA (LOTE IV)
---	--------------------------------	--------------------------------



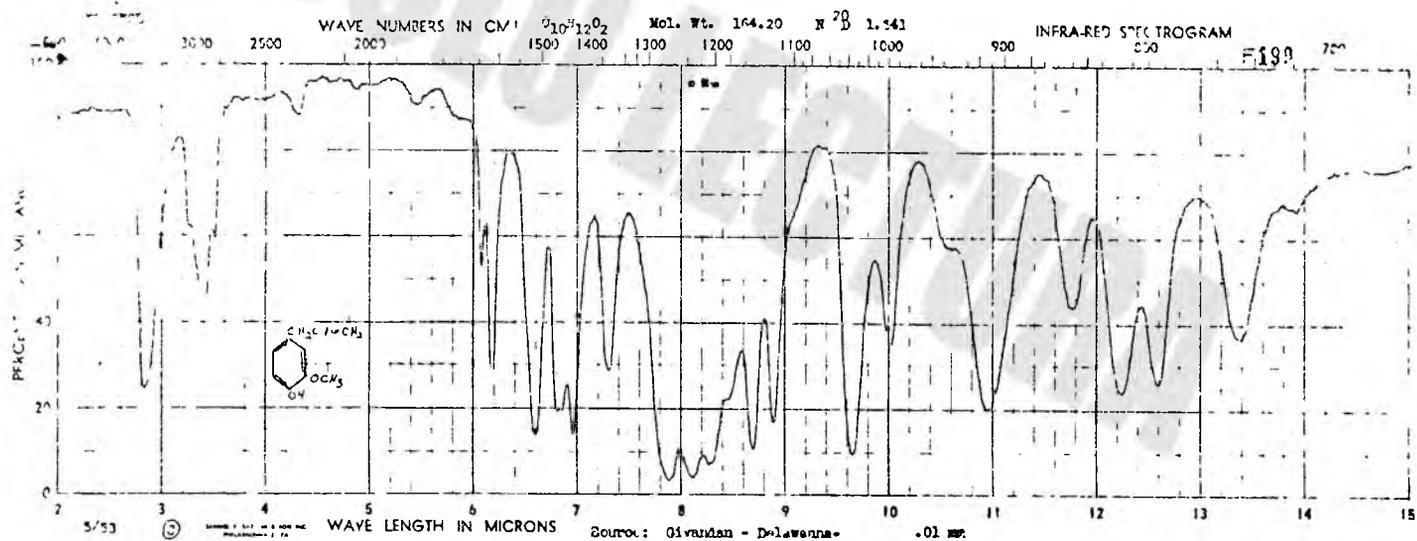
CONCENTRATION _____	SCAN MODE ACCY	CURVEY <input checked="" type="checkbox"/>	SPECTRUM NO 4.25
THICKNESS _____	HI ENERGY <input type="checkbox"/>	CAL <input type="checkbox"/>	SAMPLE VAINILLINA (LOTE D)
PHASE <u>Sólida</u>	RESOLUTION <input type="checkbox"/>		OXIDACION DIRECTA
REMARKS _____	OPERATOR <u>Fco</u>	DATE <u>6/xi/88</u>	ORIGIN ACEBITE ESENCIAL DE CLAVO



R 286
FIGURE No. 4.26

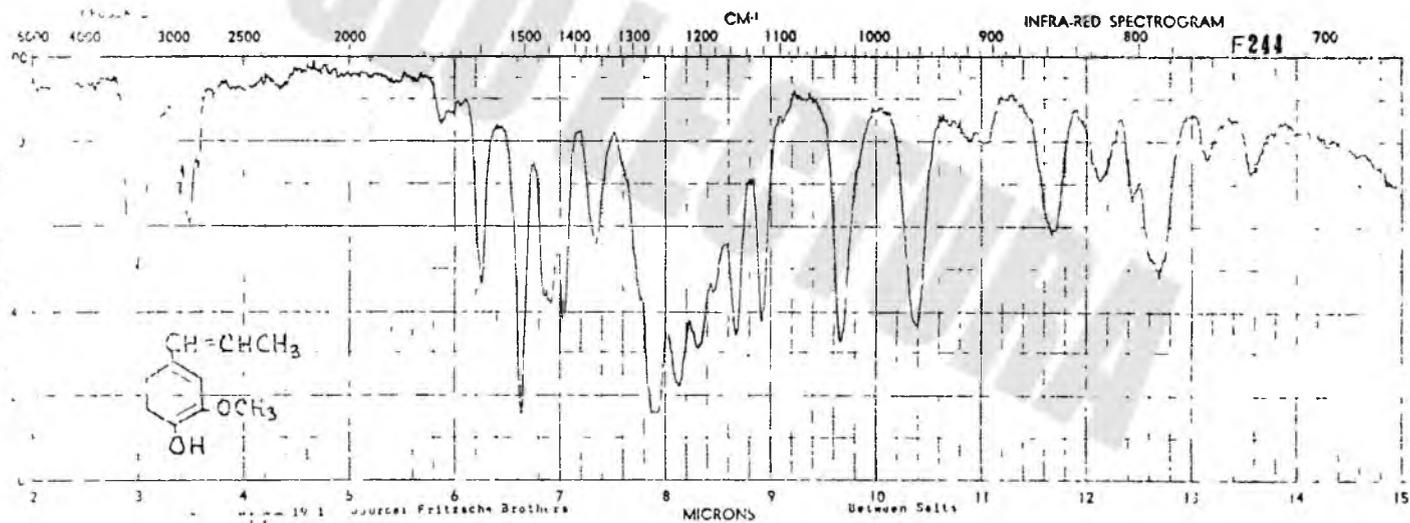


F 10
FIGURA No. 4.27



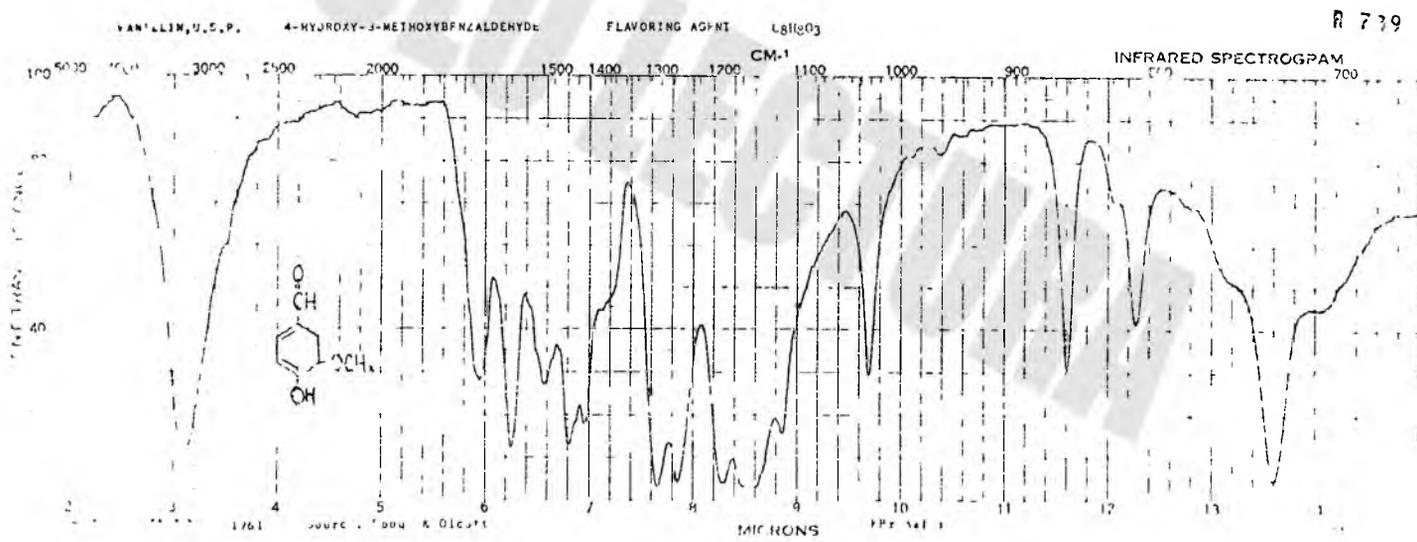
F 244

FIGURA No. 4.28



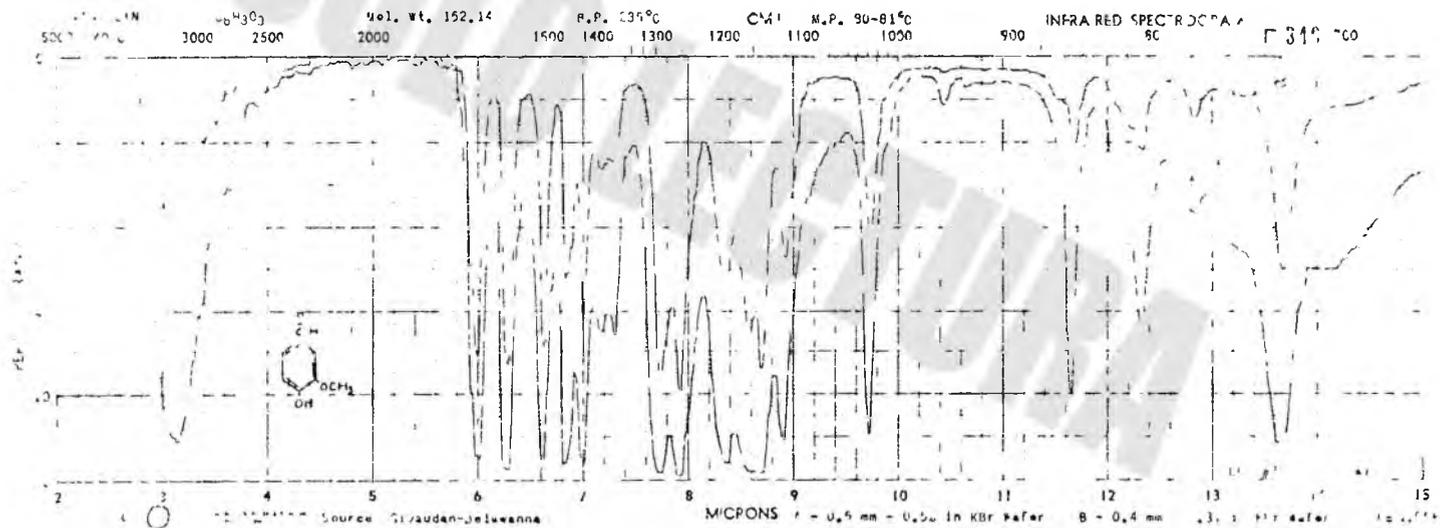
R 739

FIGURA No. 4.29



F 349

FIGUR. No. 4.20



4.2.- PROYECCION DE LA DEMANDA DE CONSUMO DE VAINILLINA.

Mediante un breve estudio técnico-económico, se estima la tendencia del consumo aparente de vainillina, estimado para diez años. El estudio se basa en datos reales y confiables, para determinar si es posible la formación de un proyecto industrial.

El consumo aparente de vainillina se calcula mediante la siguiente relación matemática:

$$Y_c = I + P.N. - E$$

Donde:

Y_c = Consumo aparente.

I = Importaciones

$P.N.$ = Producción Nacional

E = Exportación

En México, actualmente no se produce vainillina y no hay exportaciones.

Por lo tanto: $P.N. = 0$ y $E = 0$

$Y_c = I$

TABLA No. 4.4

IMPORTACIONES

AÑO	CANTIDAD KG. BRUTO/AÑO	COSTO \$ (PESOS)
1967	31,869	1'842,634
1968	27,248	1'560,735
1969	28,093	1'419,149
1970	29,644	1'537,791
1971	46,129	2'892,389
1972	42,719	2'671,336
1973	53,630	4'636,420
1974	58,481	4.718,062
1975	25,487	1'750,020
1976	62,379	6'930,730
1977	81,218	16'880,435
1978	63,360	12'636,910
1979	69,530	16'117,273
1980	65,893	16'005,075

4.2.1.- Análisis de la Tendencia del consumo aparente.

Se consideran tres posibilidades:

- a).- Tendencia de una recta: $Y = a x + b$
- b).- Tendencia de una curva ascendente: $\log y = a x + b$
- c).- Tendencia de una curva descendente: $\log y = a \log x + b$

- a).- Tendencia de una recta

$$Y = a x + b - - - - (1)$$

Donde:

Y = Consumo aparente

a = Pendiente

x = Suma algebraica del número de años

b = Ordenada al origen.

Aplicando mínimos cuadrados se tiene:

$$Y = a x + b \text{ --- (1)}$$

$$xY = a x^2 + bx \text{ ---- (2)}$$

$$\sum XiYi = a (\sum x^2) + b (\sum x) \text{ ---- (3)}$$

Efectuando la suma de la ec.(1), se tiene:

$$\sum Yi = a \sum Xi + Nb \text{ ---- (4)}$$

Despejando b de la ec. 4

$$b = \frac{\sum Yi}{N} - a \frac{\sum Xi}{N} \text{ ---- (5)}$$

Sustituyendo la ec.(5) en la ec. (3), se tiene:

$$a \frac{\sum XiYi - \frac{\sum Yi \sum Xi}{N}}{\sum (Xi^2) - \frac{(\sum Xi)^2}{N}} \text{ ---- (6)}$$

Para obtener los valores de a y b, se forma la siguiente Tabla.

TABLA No. 4.5

N	X_i	Y_i	X_i^2	X_iY_i	$Yc1$
1967	- 6	31869	36	- 191214	25831
1968	- 5	27248	25	- 136240	29392
1969	- 4	28093	16	- 112372	32953
1970	- 3	29644	9	- 88932	36514
1971	- 2	46129	4	- 92258	40075
1972	- 1	42719	1	- 42719	43636
1973	0	53630	0	0	47197
1974	1	58481	1	58481	50758
1975	2	25487	4	50974	54319
1976	3	62379	9	187137	57880
1977	4	81218	16	324872	61441
1978	5	63360	25	316800	65002
1979	6	69530	36	417180	68563
1980	7	65893	49	461251	72124
14	7	685680	231	1152960	685685

Sustituyendo valores en la ec. (6)

$$a = \frac{1152960 - \frac{(685680)(7)}{14}}{231 - \frac{(7)^2}{14}}$$

$$a = 3561$$

Sustituyendo valores en la ec. (5)

$$b = \frac{685680}{14} - 3561 \frac{7}{14}$$

$$b = 47197$$

La ecuación para calcular el consumo aparente es:

$$Yc1 = 3561 X + 47197 \quad \text{--- (7)}$$

b).- Tendencia de una curva ascendente

$$\log Y = a x + b \quad \text{--- (1)}$$

Aplicando los mínimos cuadrados

$$X_1 \log Y_1 = a x_1^2 + X_1 b \quad \text{--- (2)}$$

$$\sum X_1 \log Y_1 = a (\sum X_1^2) + b (\sum X_1) \quad \text{--- (3)}$$

Efectuando la suma de la ec. (1), se tiene:

$$\sum (\log Y_1) = a (\sum Y_1) + Nb \quad \text{--- (4)}$$

Despejando "b" de la ec. (4)

$$b = \frac{\sum(\log Y_1)}{N} - a \frac{\sum X_i}{N} \quad \text{----(5)}$$

Sustituyendo la ec.(5) en la ec.(3) y despejando "a" se tiene:

$$a = \frac{\sum [(X_i)(\log Y_1)]}{\sum (X_i^2) - \frac{(\sum X_i)^2}{N}} - \frac{(\sum X_i) [\sum (\log Y_1)]}{N} \quad \text{---(6)}$$

Para obtener los valores de a y b, se forma la siguiente Tabla.

TABLA No. 4.6

N	X _i	Y _i	X _i ²	log Y ₁	X _i (log Y ₁)	log Y calc	Yc ₂
1967	- 6	31869	36	4.503	- 27.018	4.4464	27951
1968	- 5	27248	25	4.435	- 22.175	4.4790	30130
1969	- 4	28093	16	4.448	- 17.792	4.5116	32479
1970	- 3	29644	9	4.472	- 13.416	4.5442	35011
1971	- 2	46129	4	4.664	- 9.328	4.5768	37740
1972	- 1	42719	1	4.631	- 4.631	4.6094	40682
1973	0	53630	0	4.729	0	4.6420	43853
1974	1	58481	1	4.767	4.767	4.6746	47272
1975	2	25487	4	4.406	8.812	4.7072	50957
1976	3	62379	9	4.795	14.385	4.7398	54929
1977	4	81218	16	4.910	19.640	4.7724	59211
1978	5	63360	25	4.802	24.010	4.8050	63826
1979	6	69530	36	4.842	29.052	4.8376	68802
1980	7	65983	49	4.819	33.733	4.8702	74165
14	7	685680	231	65.223	40.039	65.2162	667008

Sustituyendo valores en la ec.(6)

$$a = \frac{40.039 - \frac{(7)(65.223)}{14}}{\frac{231 - \frac{(7)^2}{14}}{14}} = 0.0326$$

a = 0.0326

Sustituyendo valores en la ec. (5)

$$b = \frac{65.223}{14} - 0.0326 \frac{7}{14} = 4.642$$

$$\underline{\underline{b = 4.642}}$$

Sustituyendo valores de a y b en la ec. (1)

$$\underline{\underline{\log Y = 0.0326 X + 4.642 \quad - - - (7)}}$$

c).- Tendencia de una curva descendente

$$\log Y = a \log X + b \quad - - - - (1)$$

Aplicando mínimos cuadrados

$$(\log X_i)(\log Y_i) = a(\log X_i)^2 + b(\log X_i) \quad - - - - (2)$$

$$\Sigma [(\log X_i)(\log Y_i)] = a \Sigma (\log X_i)^2 + b [\Sigma (\log X_i)] \quad - (3)$$

Efectuando la suma de la ec (1), se tiene:

$$\Sigma (\log Y_i) = a \Sigma (\log X_i) + Nb \quad - - - - (4)$$

Despejando b

$$b = \frac{\Sigma (\log Y_i)}{N} - a \frac{\Sigma (\log X_i)}{N} \quad - - - (5)$$

Sustituyendo la ec.(5) en la ec.(3) y despejando -

"a", se tiene:

$$a = \frac{\Sigma [(\log X_i)(\log Y_i)] - \frac{[\Sigma (\log X_i)] \Sigma (\log Y_i)}{N}}{\Sigma [(\log X_i)]^2 - \frac{[\Sigma (\log X_i)]^2}{N}} \quad - - - (6)$$

Para obtener los valores de "a" y "b", se forma la siguiente Tabla:

TABLE 4.7

N	x _i	Y _i	X _i ²	logX	logY _i	(logX _i) x (logY _i)	(logX) ²	logY Calc	Y _c ³
1967	0	31869	0	---	4.503	---	---	---	
1968	1	27248	1	0	4.435	0	0	4.411	25763
1969	2	28093	4	0.301	4.448	1,339	0.091	4.518	32961
1970	3	29644	9	0.477	4.472	2,133	0.228	4.580	38019
1971	4	46129	16	0.602	4.664	2,808	0.362	4.624	42073
1972	5	42719	25	0.699	4.631	3,237	0.489	4.659	45604
1973	6	53630	36	0.778	4.729	3,679	0.605	4.687	48641
1974	7	58481	49	0.845	4.767	4,028	0.714	4.710	51286
1975	8	25487	64	0.903	4.406	3,979	0.815	9.731	53287
1976	9	62379	81	0.954	4.795	4,574	0.910	4.749	56105
1977	10	81218	100	1.000	4.910	4,910	1.000	4.765	58210
1978	11	63360	121	1.041	4.802	4,999	1.084	4.780	60256
1979	12	69530	144	1.079	4.842	5,225	1.164	4.793	62087
1980	13	65893	169	1.114	4.819	5,368	1.241	4.805	63826
14	91	685680	819	9.793	65.223	46.279	8.703	60.812	638658

$$a = \frac{\sum[(\log X)(\log Y)] - \frac{[\sum(\log X)][\sum(\log Y)]}{N}}{\sum[(\log X)^2] - \frac{[\sum(\log X)]^2}{N}} = \frac{46.279 - \frac{(9.793)(65.223)}{14}}{8.703 - \frac{(9.793)^2}{14}} = 0.3538$$

$$b = \frac{\sum(\log Y)}{N} - a \frac{\sum(\log X)}{N} = \frac{65.223}{14} - 0.3538 \frac{9.793}{14} = 4.4113$$

logY calc = 0.3538 logX = 4.4113

4.2.2.- Selección de la Tendencia de consumo aparente.

Para seleccionar cual de las tendencias anteriores es la más confiable y así determinar el consumo aparente de la vainillina, se calcula un índice "R²" para cada tendencia. Se seleccionará la tendencia con índice más cercano a la -- unidad.

$$R^2 = \frac{(Y_r - Y_m)^2}{(Y_c - Y_m)^2} \quad \text{--- (1)}$$

$$Y_m = \frac{Y_r}{N} \quad \text{--- (2)}$$

Donde:

Y_m = consumo aparente medio

Y_r = consumo aparente real

Y_c = consumo aparente calculado

N = Número de años.

Sustituyendo valores en al ec. 2

$$Y_m = \frac{685680}{14} = 48977$$

$$\boxed{Y_m = 48977}$$

a).- Cálculo de R² para la tendencia de una recta.

Sustituyendo valores de las tablas 4.4 y 4.5

$$R^2 = \frac{(685680 - 48977)^2}{(685685 - 48977)^2} = 0.9999 = 1.0$$

$$\boxed{R^2 = 1.0}$$

- b).- Cálculo de R^2 , para la tendencia de una curva - ascendente.

Sustituyendo valores de las Tablas 4.4 y 4.6, y de Y_m en la ec. (1)

$$R^2 = \frac{(685680 - 48977)^2}{(667008 - 48977)^2} = 1.06$$

$$R^2 = 1.06$$

- c).- Cálculo de R^2 , para la tendencia de una curva -- descendente.

Sustituyendo los valores de las Tablas 4.4 y 4.7 y de Y_m en la ec. (1).

$$R^2 = \frac{(685680 - 48977)^2}{(638658 - 48977)^2} = 1.17$$

$$R^2 = 1.17$$

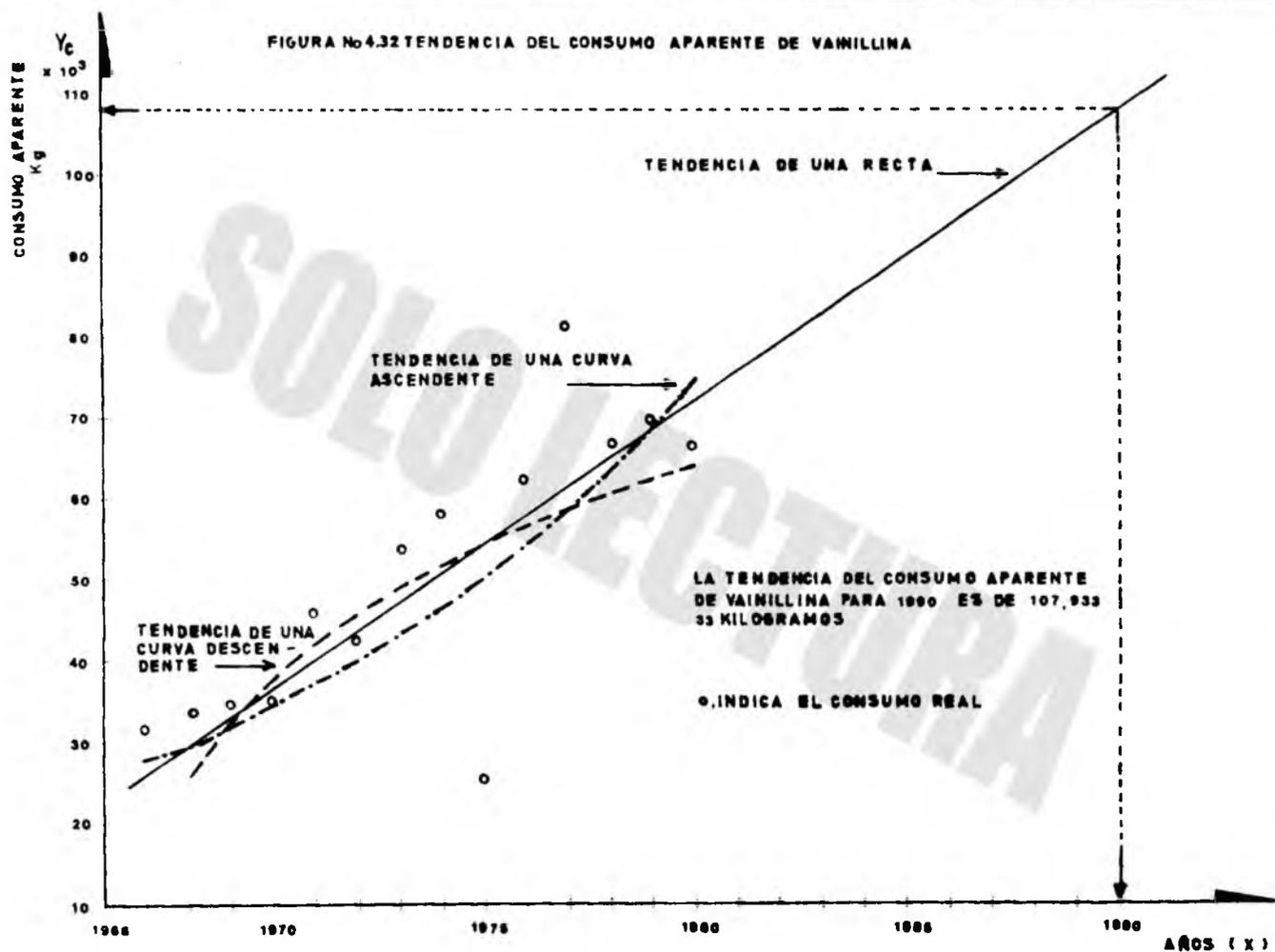
La tendencia seleccionada para la determinación del -- consumo aparente de vainillina, de acuerdo con los resultados del índice R^2 es el de la ecuación de una recta, puesto que el valor de R_1^2 es, exactamente a la unidad; por lo tanto:

$$Y = 3561X + 47197$$

FIGURA No 4 31 CONSUMO DE VAINILLINA EN MEXICO



FIGURA No 4.32 TENDENCIA DEL CONSUMO APARENTE DE VAINILLINA



CAPITULO V

CONCLUSIONES

SOLO LECTURA

C A P I T U L O V

C O N C L U S I O N E S

Tomando como base las observaciones realizadas en el punto 4.1, se tiene:

Para los tres casos de reacción que se analizaron, se confirma que los tiempos de reacción más adecuados son de 1.5 horas para la isomerización y de tres horas para las oxidaciones. De este mismo análisis se determinó que los rendimientos más altos para cada caso, fueron de 65.6% para el lote 8, 36.3% para el lote II y 8.6% para el lote F, empleando aceite esencial de clavo impuro como materia prima. Por otra parte, con eugenol USP como materia prima, los rendimientos más altos fueron de: 75.9% para el lote 13, 32.0% para el lote VII y 8.9% para el lote D. Por consiguiente, con estos resultados se comprueba que para la obtención de vainillina por el método empleado, se obtiene mayor rendimiento de reacción cuando el procedimiento se efectúa en dos etapas; es decir, primero la isomerización de eugenol y posteriormente la oxidación de isoeugenol obtenido.

Con el control efectuado en las separaciones, por cromatografía en capa fina, el número de extracciones fue diferente a los que indica la bibliografía. Esto, en cierta forma, favoreció a que el rendimiento de las reacciones fuera mayor en algunos lotes; confirmandose de esta manera que cuando--

se realiza un mayor número de extracciones, se obtiene más cantidad del producto deseado.

De acuerdo con los resultados que se obtubieron en la comparación de espectros y los que aportaron las curvas de calibración, en el contenido de eugenol y vainillina, se puede considerar que los productos obtenidos se encuentran libres de cualquier impureza que pueda interferir en las absorciones de los grupos funcionales que los constituyen.

Por lo tanto, si el objetivo primordial de este trabajo fue el de obtener vainillina, empleando aceite esencial de clavo impuro como materia prima en lugar de eugenol y por otra parte la verificación del rendimiento que indica la bibliografía; al haber conseguido rendimientos ligeramente mayores en algunos lotes, sobre todo en los que se usó aceite esencial de clavo impuro, se puede considerar que la finalidad fijada se cumplió favorablemente.

Con respecto al estudio de la proyección de la demanda de vainillina, en México, se determinó que esta demanda se incrementará proporcionalmente con el transcurso del tiempo, por lo menos en los proximos diez años; por lo que se considera necesario tratar de producir este producto, a nivel industrial , en nuestro país.

SOLO LECTURA

A P E N D I C E

A P E N D I C E

DETERMINACION DE EUGENOL E ISOEUGENOL.

La determinación de fenoles por los métodos oficiales^{3,9,11} están basados en la separación de constituyentes fenólicos tales como sales solubles en agua o en álcali acuoso diluido y midiendo el volumen de la fracción no fenólica. Estos métodos se ven influidos por cualquier álcali soluble, constituyentes solubles en agua o adulterantes, tales como el alcohol que contribuye a la fracción fenólica. También es una desventaja el uso de grandes volúmenes y el largo período de reacción.

Actualmente, existen métodos espectrofotométricos diferenciales y colorimétricos²⁴ para la determinación de fenoles en algunos aceites esenciales, que son más rápidos y confiables.

Uno de los métodos colorimétricos para detectar y determinar fenoles en aceites esenciales se basa en la formación de un compuesto complejo coloreado de cobalto¹², al hacer reaccionar cobaltonitrito de sodio purificado con el fenol contenido en el aceite esencial.

En este caso se determinará eugenol en aceite esencial de clavo y se detectará isoeugenol como producto obtenido, -- con este método colorimétrico.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

APARATOS Y REACTIVOS.

- a). Espectrofotómetro UV, Marca Beckman, Modelo D.U. con rango de longitud de onda de 200 a 370 en UV. y desde 370 en visible.
- b). Solución de cobaltonitrito de sodio preparada recientemente, al 5% en agua.
- c). Muestras de aceite esencial de clavo, eugenol e isoeugenol, obtenidas de las Compañías Fritzsche Dodge & Olcott de México, S. A. y Givaudan de México, S.A.

PROCEDIMIENTO.

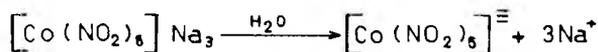
Se pesa con exactitud ± 0.1 gramos de aceite esencial de clavo en un matraz volumétrico de 100 mililitros y se diluye aforando con metanol.

Se mide con exactitud dos mililitros de la solución anterior y se transfieren a un tubo de ensaye, se añaden dos mililitros de ácido acético glacial y dos mililitros de solución de cobaltonitrito de sodio; al mismo tiempo se prepara una solución en blanco con dos mililitros de metanol. -- Las soluciones se calientan en baño maría a 50°C durante 15 minutos o hasta que la solución en blanco vire a rosa brillante. Después, la solución problema se calienta durante 10 minutos adicionales a 100°C para eliminar el alcohol, se enfría, se transfiere a un embudo de separación y el tubo de ensaye se lava con agua para arrastrar los residuos de la solución. Se extrae con tres porciones de 15 mililitros de cloroformo (CHCl₃). La mezcla de estratos se seca con sulfato de sodio anhidro, el que se elimina posteriormente por filtración. La solución seca se afora a 50 mililitros con cloroformo.

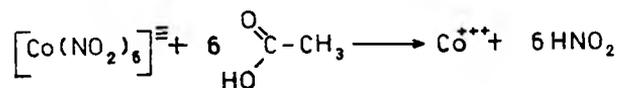
Se mide la absorbancia a la solución amarilla; a 370nm para determinar el eugenol en el aceite esencial de clavo y a 340nm para determinar el isoeugenol obtenido. Esta determinación se realiza mediante las curvas de calibración.

REACCIONES.

ETAPA 1



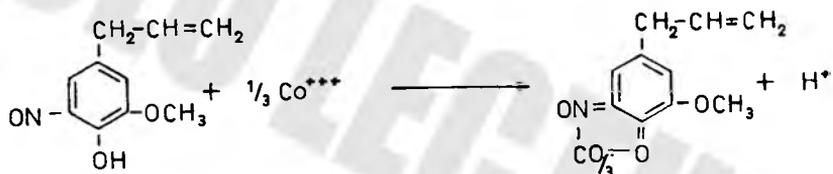
ETAPA 2



ETAPA 3



ETAPA 4



PREPARACION DE LAS CURVAS DE
CALIBRACION

Para la obtención de las curvas de calibración de eugenol e isoeugenol, se procede de la manera siguiente:

Se pesa con exactitud una cantidad determinada de eugenol e isoeugenol (aproximadamente 0.2 gramos) en un matraz volumétrico de 100 mililitros, se diluye y afora con metanol.

De las soluciones alcohólicas se toman diferentes alícuotas y se aforan hasta un volumen de 10 mililitros con metanol para obtener las soluciones correspondientes, de concentración conocida, las que se tratan siguiendo el procedimiento descrito en el desarrollo experimental.

A las soluciones obtenidas, después del desarrollo experimental, se les determina su absorbancia a la longitud de onda fijada (370nm para eugenol y 340nm para isoeugenol), en un espectrofotómetro de luz ultravioleta.

Los valores de concentraciones y los de sus respectivas absorbancias, se grafican para obtener las curvas de calibración.

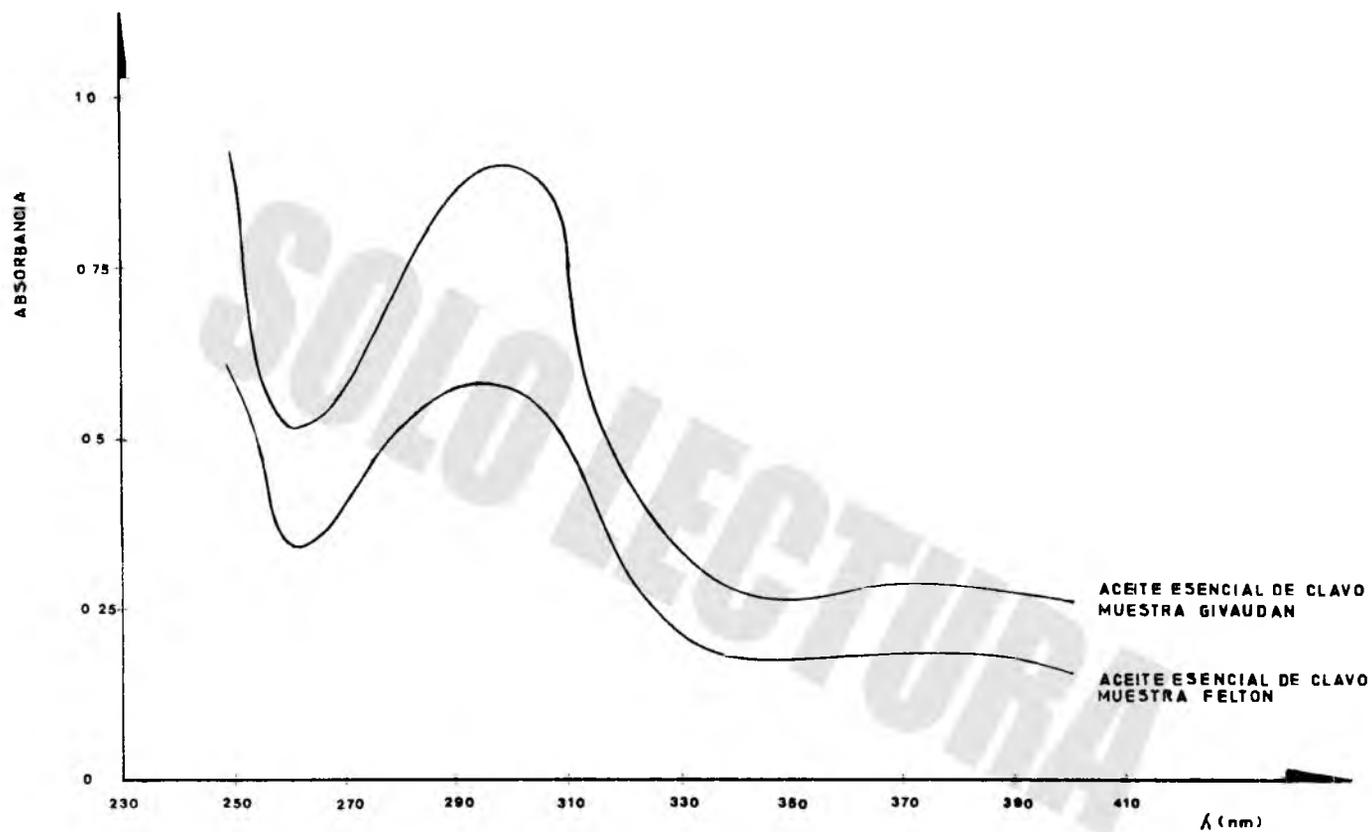


Figura No.1 ESPECTROS DE ABSORCION ULTRAVIOLETA PARA EL COLOR PRODUCIDO EN LA REACCION DEL EUGENOL CONTENIDO EN EL ACEITE ESENCIAL DE CLAVO CON COBALTONITRITO DE SODIO

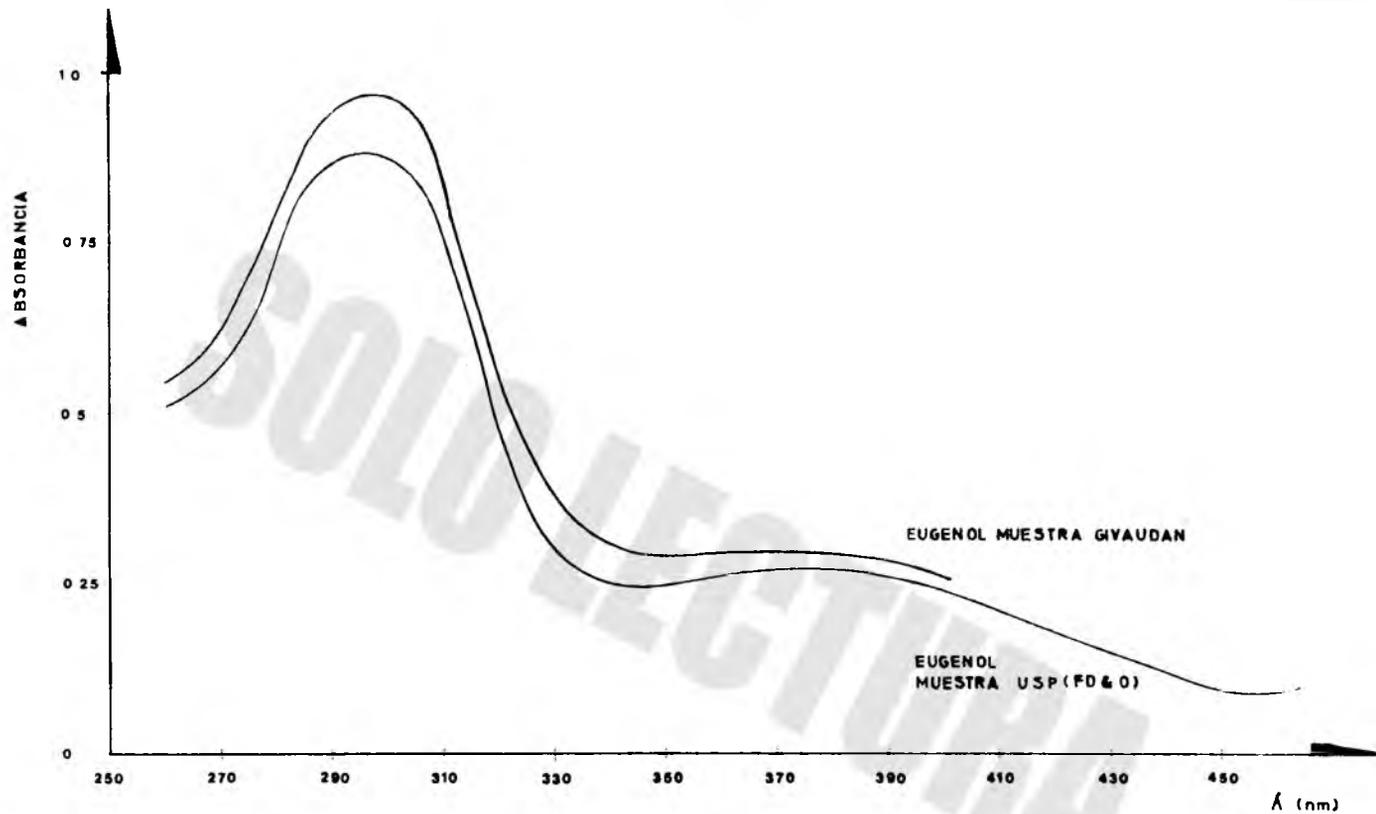


Figura No 2 ESPECTROS DE ABSORCION ULTRAVIOLETA PARA EL COLOR PRODUCIDO EN LA REACCION DE EUGENOL CON COBALTONITRITO DE SODIO

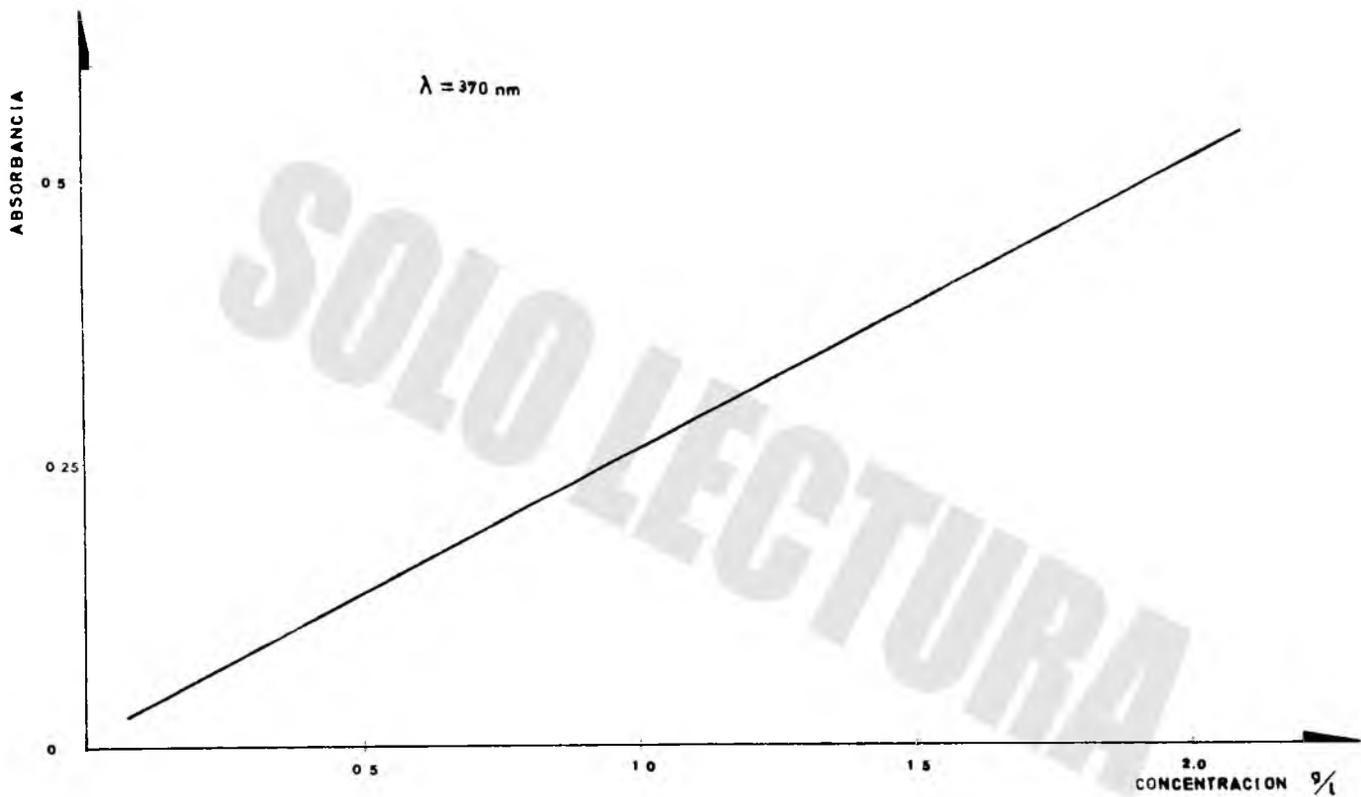


Figura No 3 CURVA DE CALIBRACION DE EUGENOL USP,
MUESTRA FD & O

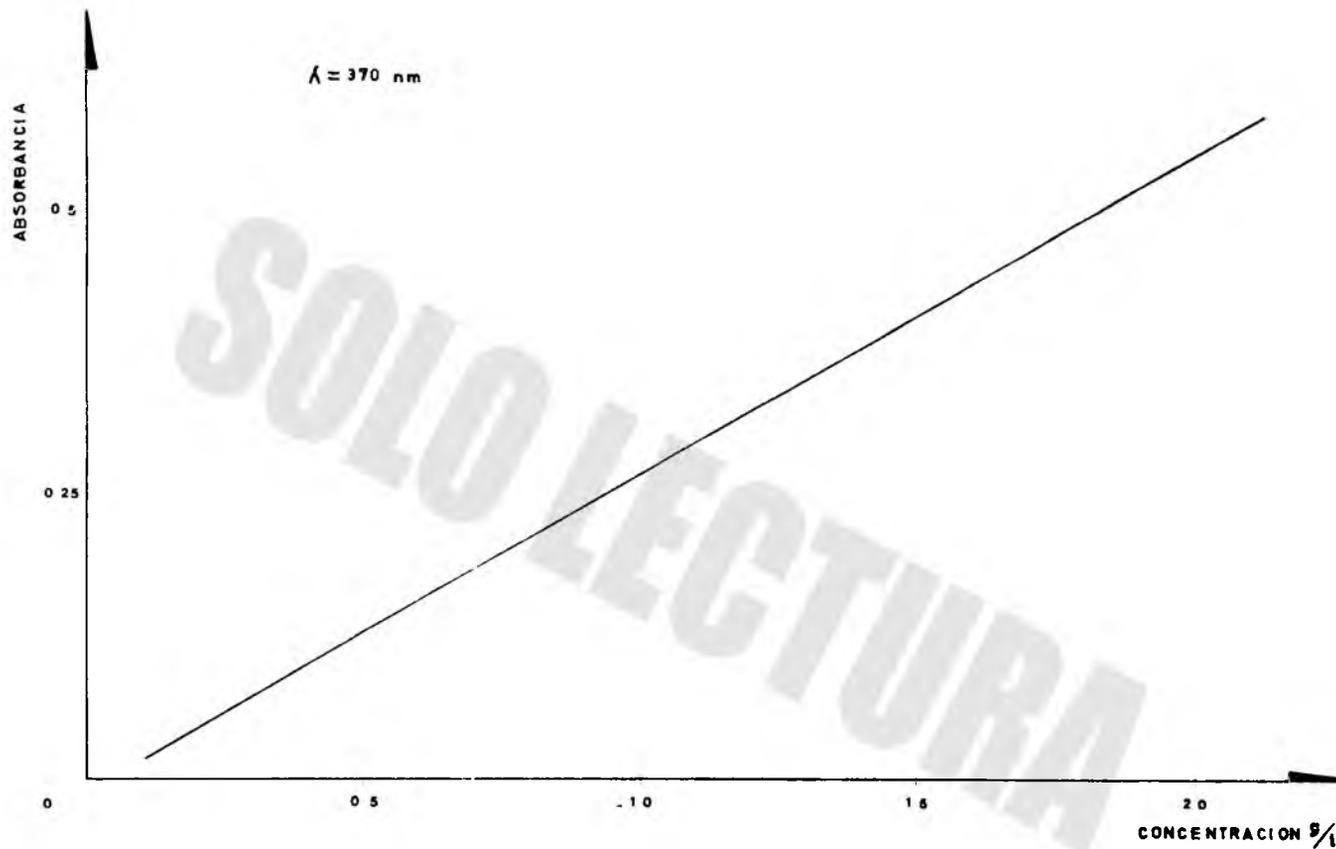


Figura No 4 CURVA DE CALIBRACION DE EUGENOL
MUESTRA GIVAUDAN

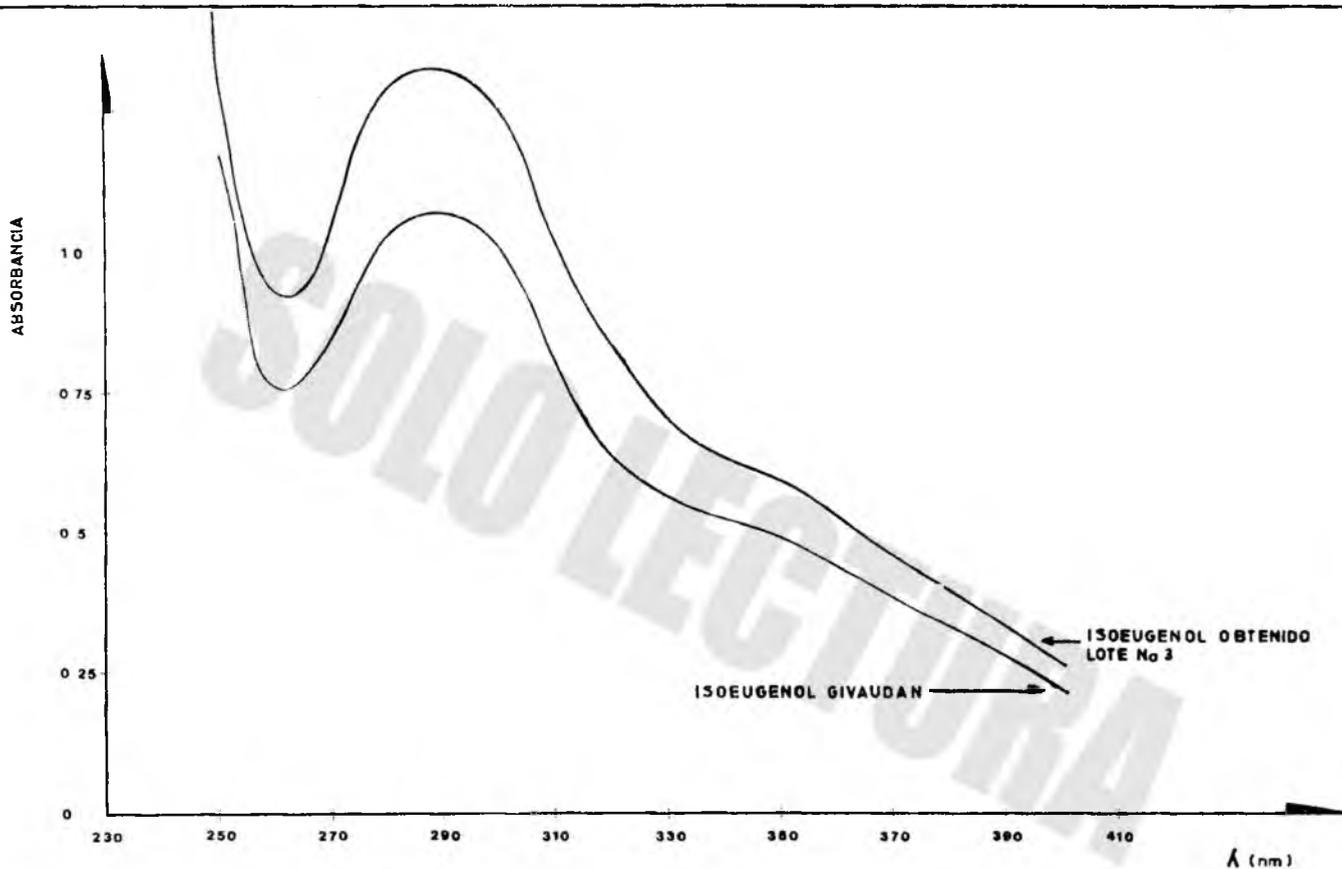


Figura No 5 ESPECTROS DE ABSORCION ULTRAVIOLETA PARA EL COLOR PRODUCIDO EN LA REACCION DE ISOEUGENOL CON COBALTONITRITO DE SODIO

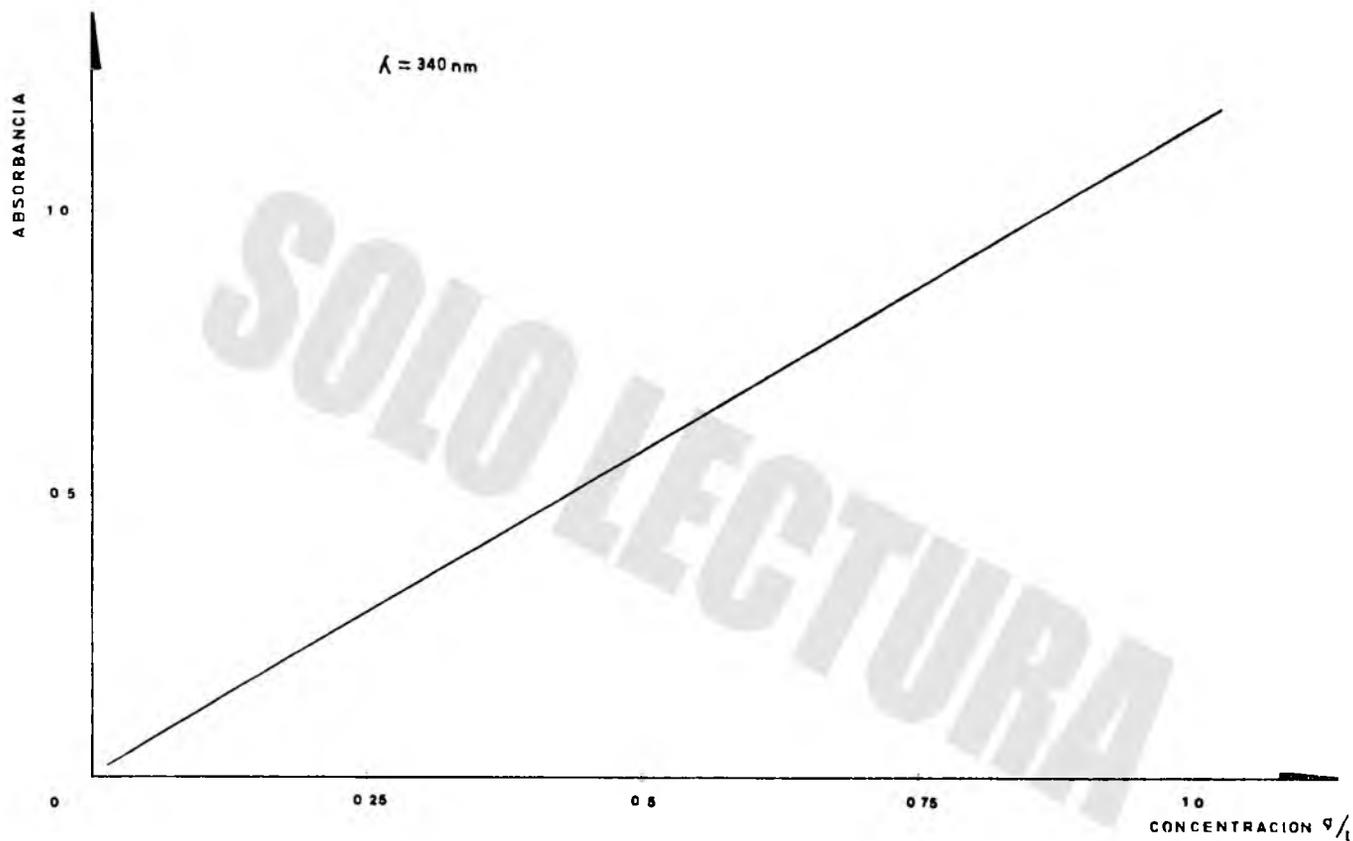


Figura No 6 CURVA DE CALIBRACION DE ISOEUGENOL
MUESTRA GIVAUDAN

B I B L I O G R A F I A

SOLO LECTURA

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Albert, G.; Puech, J.L.; Journal of Chromatography, 124, 369-375, (1976).
- 2.- Alibert, G.; Journal of Chromatography; 80, 173-185 (1973).
- 3.- Association of Official Agricultural (Analytical) Chemists; "Official Methods of Analysis of A.O.A.C.", 311-320, 326, 514; AO.A.C., Washington, (1973).
- 4.- Bhatia, I.S.; Bajaj, K.L.; Verma, A.K.; Journal of - Chromatography, 62, 471-472, (1971)
- 5.- Brand, J.M.; Journal of Chromatography, 21, 424-429 (1966).
- 6.- Brickman, W.J. and Purves, L.B.; "Journal American -- Chemistry Society", 75, 4336 (1953).
- 7.- Dirección General de Estadísticas; "Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos; Secretaría de Industria y Comercio.
- 8.- Dyer, J.R.; "Aplicaciones de Espectroscopía de Absorción en Compuestos Orgánicos", 4-56; Prentice Hall -- International, (1973).
- 9.- Essential Oil Association of U.S.A.; "E.O.A. Standards and Specification Essential Oil Association of U.S.A."; E.O.A. No. 55; N.Y.

- 10.- Faith, W.L.; Keyes, D.F. and Clark, R.L.; "Industrial Chemicals", 624-630, (1950); Edit. Wiley, N.Y.
- 11.- Feeny, B.J.; Journal of the A.O.A.C.; 47 (3), 555, -- 557; (1964)
- 12.- Feigl, F. "Analytical Chemistry" Vol. 27 (8), 1315- -- 1318 (1955).
- 13.- Fieser, L.F. and Fieser, M.; "Reagents for Organic -- Synthesis", 30-37, 479-480, 864, 937, 1012, 1013, -- 1031, 1288-1289; John Wiley and Sons, Inc. (1967).
- 14.- Fitelson, J.; Journal of the A.O.A.C.; 47(3), 558-560 (1964).
- 15.- Forrest, J.E.; Richard, R.; Heacock, R.A.; Journal of Chromatography. 65. 439-444, (1972)
- 16.- Groggins, P.H.; "Unit Process in Organic Synthesis", 5th, Ed., 486-547, 849; Mc. Graw Hill Book Company, - Inc.
- 17.- Guenther, E.; "The Essential Oils", Vol. I, 117-144,- 159, 291-294 (1952), Edit. D. Van Nostrand Company Inc.
- 18.- Guenther, E.; "The Essential Oils", Vol. III; 425-427, (1952), Edit. D. Van Nostrand Company Inc.
- 19.- Guenther, E.: "The Essential Oils", Vol. IV; 396-437, (1952), Edit. D. Van Nostrand Company Inc.
- 20.- Heftmann, E.; "Chromatography: A Laboratory Handbook Chromatographic and Electrophoretic Methods", 3th, Ed., 767-777; Van Nostrand Reinhold Company, N.Y.

- 21.- Johansen, N.G.; "Journal of Gas Chromatography", 3,202-203 (1965).
- 22.- Kahan, S. and Fitelson, J.: Journal of the A.O.A.C.; - 47 (3), 551-555; (1964).
- 23.- Kolthoff, I.M. and Langer, A.; "Journal of American -- Chemistry Society:", Vol. 62 (), 3172-3175, (1940).
- 24.- Korany, Mohamed A.; Abdel-Salam Nabil; Abdel-Salam -- Mohamed. "Journal Association of Official Analytical - Chemist, Inc., 61 (1), 169-171 (1978).
- 25.- Lange, R.G.; Journal Organic, 27, 2037 (1962).
- 26.- Lampan, Gary M.; Andrews, Jennifer; "Journal of Chemical Education", 54 (12), 776-778 (1977).
- 27.- Lebedeva, N.D.; Ryadnenko, K.L.; Gutner, N.M; "Termodi namika Organ. Suedin". (5), 12-16, (1976).
- 28.- Leont; Eva, V.G.; Modonova, L.D.; Tyukavkina, N.A.; -- "Khim. Drev.", (1), 100-102 (1978).
- 29.- Makita, M.; Yamamoto, S.; Katoh, A.; Takashita, Y.; -- Journal of Chromatography, 147, 456-458, (1978).
- 30.- March, J.; "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mecha nisms and Structure", Internal Student Edition, 853-907; Mc. Graw Hill (1968).
- 31.- Marshall, Harry B., Vicent, Donald L., U.S. 4,075,248 (CI,260-600R; 1978).
- 32.- Marshall, S.; "Organic Chemical Process Encycopedia" 2nd Ed., 694; Noyes Development Corporation; (1969).

- 33.- Martin, G.E.; Ethridge, M.W.; Kaiser, F.E. "Journal of Food Science", 42(6), 1580-1583, (1977).
- 34.- Martin, G.E.; Feeny, F.J.; Scaringelli, F.P.; "Journal of A.O.A.C."; 47 (3), 561-562; (1964).
- 35.- Mokhailov, N.V.; Andreeka, L.G.; Tatevosyan, R.A.; --- USSR; 497,281 (C1-C07C), 35 DEC; 1975
- 36.- Morrison, R.T. and Boyd, R.N.; "Organic Chemistry" -- 3th. Ed.; 787-806, 617-647, Editorial Allyn and Bacon, Inc.
- 37.- Nano, G.M.; Martelli, A.; Journal of Chromatography, - 21, 344, (1966).
- 38.- Noller, C.R.; "Química Orgánica", 3a. Ed., 17, 46, 58 64, 65, 246; Interamericana.
- 39.- Opdyke, D.L.J., "Food and Cosmetics Toxicology", 15 -- (6), 633-638, (1977).
- 40.- Pappo, R.; Allen, D.S.; Lemieux, R.U.; "Journal of Organic Chemistry", 21, 478, (1956).
- 41.- Pearl, I.A.; "Journal of American Chemistry Society," 68, 429-432, (1946).
- 42.- Pearl, I.A.; "Journal of American Chemistry Society", 68, 2180-81, (1946).
- 43.- Perry, R.H.; Chilton, C.H.; "Chemical Engineers' Handbook", 5th. Ed.; 3-44, 3-61, 3-149; Mc.Graw Hill, N.Y., (1973).
- 44.- Pew, John C.; "Journal of American Chemical Society," 77, 2831-2833, (1955).

- 45.- Rainford, L.C. and Potter, D.J.; "Journal of American Chemistry Society", 55, 1682-1685, (1933).
- 46.- Rainford, L.C. and Lichty, J.G.; "Journal of American Chemistry Society", 52, 4576, (1930).
- 47.- Rakoff, H.; Rose, N.C.; "Química Orgánica Fundamental", 1a. Ed.; 46, 86-88, 470-472, 507-509; Limusa, México, - (1974).
- 48.- Shreve, R. Norris and Joseph A. Brigg, J.R.; "Chemical Process Industries", 4th. Edition, 455-456, Edit. Mc. Graw-Hill, Book Company.
- 49.- Shreve, R. Norris; "The Chemical Process Industries", 1th. Ed. 567-568, (1945), Edit. Mc.Graw-Hill Book Company, Inc. New York.
- 50.- Silverstein, R.M.; Bassler, C.G.; Murril, T.C.; "Spectrometric Identification of Compounds" 3th. Ed.; Wiley International Edition.
- 51.- Skinner, W.W. Ch.; "Association of Official Agricultural Chemists: Official and Tentative Methods of Analysis, 5th Ed.; Edit. Board, Washington, D.C.
- 52.- Smith, Walter T. Jr. and Buckles, E. Robert; "Analytical Chemistry", 24 (1), 108-115, (1952).
- 53.- Sokol'skii, D.V.; Omarkulov, T.O.; Dzharikbaev, T.K.; Nurgozhaev, K.KH. "Doklady Akademii Nauk", USSR. 236 - (2); 397-399 (1977).
- 54.- Soloway, S. and Wilen, S.H.; Analytical Chemistry, 24 (6), (1952).
- 55.- Stahl, E.; "Thin-Layer Chromatography: A Laboratory --

- Handbook", 2nd. Ed., 229-234; Academic Press, N.Y.; (1969).
- 56.- Stone, J.E. and Blundell, M.J.; Analytical Chemistry, 23 (5), 771-774, (1951).
- 57.- Tressl, R.; Jakob, R. Kossa, T.; Bronn, W.K.: "Branntweinwirtschaft", 116 (8), 117-119, (1976.)
- 58.- United States Pharmacopeia, 19th, Revision; "Committee of Revision", 193, 555, 579; The United States Pharmacopeial Convention, Inc.; Washington, D.C. (1975).
- 59.- Walton, H.F.; Reyes, J.: "Análisis Químico e Instrumental Moderno", 140-241, 323-379; Edit. Reverté, S.A., -- (1978).
- 60.- White, Laurence L.; Eiserle, Robert, J., "Industrial & Engineering Chemistry"; 53 (6); 421, (1961).
- 61.- Winton, Andrew L., "Structure and Composition of Foods", Vol. 4, 291-196 (1939). Edit. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- 62.- Tesis Profesional No. 217, E.S.I.Q.I.E., I.P.N., 1981. Estudio de las diferencias en la determinación cuantitativa de ácido abietico y dehidroabiético por espectrofotometría (región ultravioleta) y cromatografía de gases (Gas-Líquido) en breas modificadas y sin modificar