

LOS PROCESOS SINTÉTICOS HACIA VAINILLINA

La vainillina es un aldehído fenólico que es el componente primario del extracto natural de la vaina de vainilla. Los consumidores aprecian este sabor dulce como buen recuerdo de la infancia y piensan que el sabor de la vainilla viene de la vainilla.

De hecho, muchos usuarios no saben que la mayoría de las notas de sabor de vainilla en chocolate, galletas, cookies, dulces y tartas está hecha de vainillina sintética. Es importante describir las diferentes maneras de producir vainillina, pues no todas son iguales con relación a calidad y seguridad alimentaria para beneficio de los consumidores. El propósito de este artículo es brindar informaciones acerca del complejo mundo de la vainillina para ayudar a los usuarios de vainillina entender mejor cuál ingrediente de aroma deben comprar y usar.

I. INTRODUCCIÓN

A. VAINILLA: ORIGEN Y UNIVERSALIDAD

La tlilxochitl, o “flor negra” (*Vanilla planifolia*), es indígena de la Mesoamérica.

Los indios Totonaca Mexicanos, que vivían en la región que actualmente es la parte norte-central del estado de Veracruz, descubrieron las propiedades de sabor de las vainas curadas y desarrollaron un proceso de cura de cuatro fases para las vainas crudas.

Después que la federación Totonac se convirtió en parte del Imperio Azteca, los aztecas usaron vainas

curadas molidas para dar sabor al “chocolatl”, una bebida hecha con agua, granos tostados y molidos de cacao y un poco de miel.

Cuando Cortez llegó a la cuesta de Totonac en 1519, el imperador azteca Moctezuma saludó a Cortez con una taza dorada de chocolatl. Cortez llevó vainilla y cacao en su regreso a Europa, donde se convirtió en un éxito instantáneo.

Vainilla, posteriormente, fue plantada en India y Java (Indonesia), en condiciones climáticas similares a las de México, pero sin éxito, pues la flor orquídea de la vainilla sólo se puede polinizar por la Melipone, una minúscula abeja endémica mexicana. El arte de polinización manual ha sido desde entonces desarrollada, permitiendo la expansión de la plantación de vainilla en los trópicos. Madagascar pronto se convirtió en, y todavía es, el principal centro de producción^[1].

La vainilla es y seguramente seguirá siendo uno de los sabores más apreciados en el mundo. Un clásico siempre joven, el sabor dulce de vainilla remite a integridad, ternura y confort de la infancia y sigue siendo un sabor muy moderno hoy en día.

B. VAINILLINA: LA ESENCIA DEL SABOR DE VAINILLA

De un lado, la producción anual de vainas de vainilla es de cerca de 2000 MT, lo que correspondería a aproximadamente 40 MT de vainilla como máximo considerando una cantidad de 2% de contenido de vainilla en las vainas. De otro lado, la demanda

mundial por este sabor altamente apreciado es de aproximadamente 20000 MT al año. Como consecuencia, las vainas no servirían a más de 0,2% de la demanda mundial.

Además, el mercado de vainas es altamente fluctuante en términos de disponibilidad, precio y calidad, debido a variaciones en el rendimiento de las cosechas debido a fluctuaciones del clima, enfermedades como fusarium, motivos económicos y políticos, además de cosecha precoz y especulación. Por ejemplo, en 2003 las tempestades tropicales llevaron a una falta de suministro de vainilla de Madagascar y a un aumento drástico del precio de las vainas, multiplicado por diez. En 2012, malas condiciones climáticas en México e India afectaron profundamente la producción. Además, la pérdida de calidad se ve actualmente debido a la falta de rentabilidad en Madagascar.

La gran demanda en sabores de vainilla no se puede servir por la cantidad limitada de vainas cultivadas. Eso ha conducido a al desarrollo de vainillinas sintéticas, como ex-eugenol, ex-curcumina, ex-lignina y, de lejos, la mayoría de la vainillina ex-guayacol.

C. APLICACIONES Y PROPIEDADES DE LA VAINILLINA

La vainillina es la más grande y universal sustancia para brindar sabor [de acuerdo a SRI 2010]. La vainillina es usada principalmente en Alimentos (~80%), diferente de otros grandes ingredientes como mentol, principalmente usados en fragancias.

En la paleta de sabores, vainillina es como un color primario, indispensable en la mayoría de los sabores dulces, no solo en sabores de vainilla, sino en todos los sabores de frutas, como fresas, donde brindará cremosidad y redondez, y también en sabores calientes como caramelo, toffee, chocolate entre otros.

Vainillina es muy usada en alimentos dulces como panaderías, lácteos, helados, bebidas, pastelerías y chocolate, donde es indispensable para compensar el sabor amargo.

Además de su sabor dulce y cremoso, la vainillina exhibe muchas propiedades benéficas, como ser un potenciador de sabor y un agente que enmascara sabores no deseados como el sabor amargo.

Gracias a sus propiedades antioxidantes y antimicrobianas, la vainillina no solo brinda su sabor único a productos alimentarios, sino que además los protege.

La propiedad atractiva de la vainillina también se usa en la alimentación animal.

II. LOS PROCESOS SINTÉTICOS PARA PRODUCIR VAINILLINA

Métodos de síntesis han sido desarrollados para brindar a la vainillina un alto grado de pureza idéntico a la vainillina natural y disponible con un costo más competitivo.

La mayoría de la vainillina comercial es sintetizada de guayacol; lo restante se obtiene al procesar jugos de sulfito residuales. Además, una pequeña cantidad de vainillina se sintetiza de la curcumina y también del eugenol, que es el proceso sintético histórico operado al final del siglo 19.

A. VAINILLINA PRODUCIDA DE GUAYACOL

Hay dos maneras de producir guayacol: una forma directa empezando con Catecol, convirtiendo a guayacol y el proceso ex-orto-nitro-cloro-benceno (ONCB), involucrando varios pasos químicos llevando

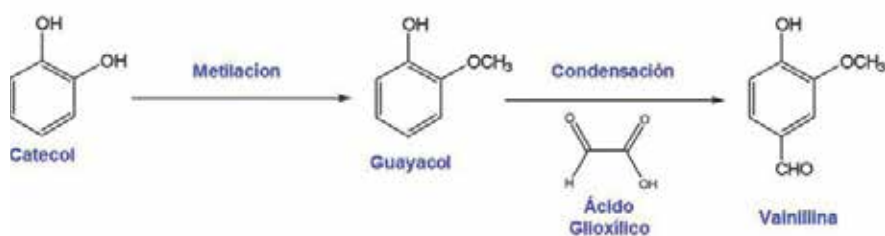
a ex-ONCB guayacol.

i. El proceso ex-Catecol^[2]

El proceso más eficiente y sostenible hacia guayacol es su síntesis de catecol, que es preparado por la hidroxilación catalizada por ácido de fenol con peróxido de hidrógeno.

Varios métodos se pueden usar para introducir un grupo aldehído a un anillo aromático. La condensación de guayacol con ácido glioxílico seguida por la oxidación del ácido mandélico resultante al ácido fenilglioxílico correspondiente y, finalmente, descarboxilación sigue siendo un proceso industrial competitivo para la síntesis de vainillina (Fig. 1).

FIG. 1 - EL PROCESO DE VAINILLINA EX-CATECOL



Las vainillinas de grado alimentario altamente puro se obtienen por destilación y subsecuente re-cristalización. Este proceso tiene la ventaja de que, bajo condiciones de reacción, el radical glioxilo entra en el anillo aromático de guayacol casi exclusivamente en la posición “para” al grupo hidroxilo fenólico. Procedimientos laboriosos de separación son, así, evitados.

El proceso Catecol es operado por Rhodia, miembro de Solvay, en dos grandes sitios totalmente integrados: en Saint-Fons (Francia) y en Baton-Rouge (EE.UU.) para garantía de suministro, y el tercer abrirá en Zhenjiang (China). Ella es producida con riguroso respecto a las regulaciones alimentarias más rígidas (FSSC 22000) e involucra sólo sustancias

químicas de grado alimentario, o autorizadas para fabricación de ingredientes alimentarios. En particular, bioetanol renovable de grado alimentario se usa como solvente. Además, la ausencia total de solventes como tolueno, además de derivados de cloro, en los sitios de producción de vainillina de Solvay evita cualquier riesgo de contaminación cruzada.

ii. El proceso ex-ONCB^[2]

El proceso químico hacia ex-ONCB guayacol empieza con la cloración de benceno, convirtiendo a clorobenceno, que es, entonces, nitrado para producir orto-nitro-cloro-benceno. Cloro, entonces, es substituido por metoxilación. Otra reducción del grupo nitro da origen a o-anisidina, una amina aromática CMR,

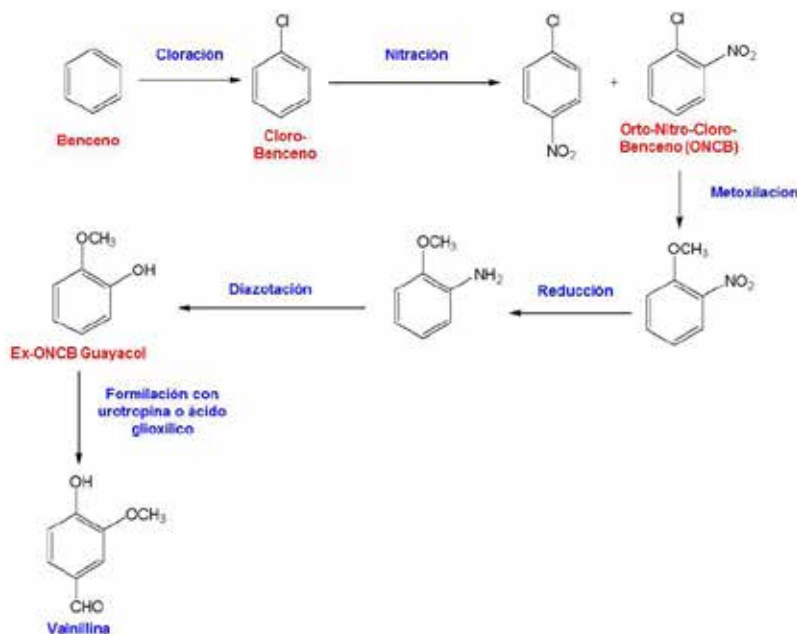
que se transforma en guayacol por diazotización. (fig. 2)

La formilación de ex-ONCB guayacol a vainillina entonces se realiza por urotropina en la presencia de un oxidante N,N-dimetil-4-nitroso anilina, brindando un residuo tóxico, PADMA, o por el proceso glioxílico, más sostenible.

Debido a la formación de diclorobenceno en los pasos de cloración de benceno, el ex-ONCB guayacol contiene cloro-guayacol como impureza, lo que producirá cloro-vainillina como impureza en la vainillina final.

El proceso de recuperación de la vainillina final se hace usando Tolueno, un solvente de grado no alimentario y, por eso, no autorizado en Europa para extracción de sabores en aplicaciones alimentarias.

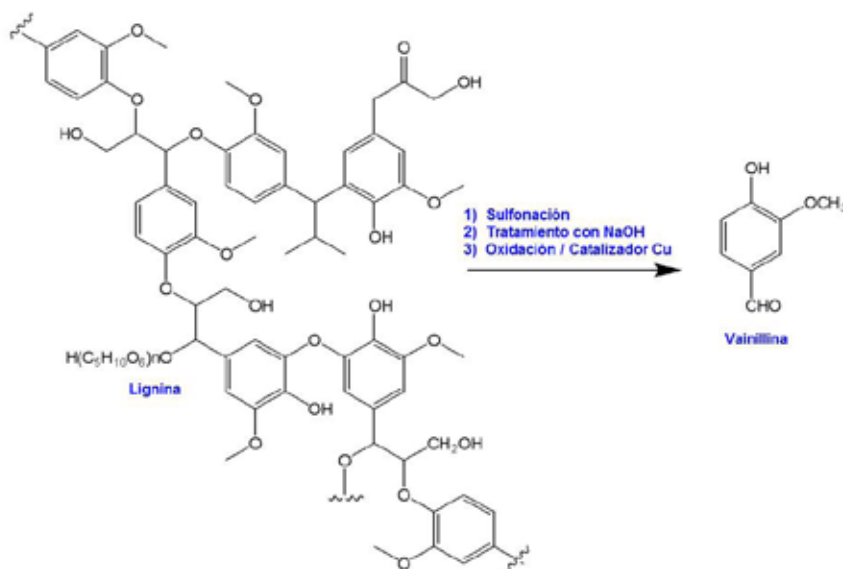
FIG. 2 - EL PROCESO DE VAINILLINA EX-ONCB DESDE EL BENCENO



B.VAINILLINA PRODUCIDA DE JUGOS DE SULFITO RESIDUALES: EL PROCESO EX-LIGNINA^[2]

El material inicial para producción de vainillina también puede ser la lignina presente en sulfitos residuales de celulosa, por ejemplo, de la industria de papel. Los jugos concentrados matrices (licor negro) son químicamente tratados con álcali a temperatura y presión elevadas en la presencia de oxidantes. La vainillina formada es separada de los derivados, particularmente acetovanillone, por extracción, destilación y cristalización.

FIG. 3 - EL PROCESO DE VAINILLINA EX-LIGNINA DESDE EL LICOR NEGRO DE LA INDUSTRIA DE PAPEL



Un gran número de patentes describe varios procedimientos para los principales procesos continuos de hidrólisis y oxidación de pulpa de papel residual químicamente tratada, y también para los pasos de purificación necesarios para obtener vainillina de alto grado.

La lignina es degradada con hidróxido de sodio o con solución de hidróxido de calcio y, simultáneamente, oxidada en el aire en la presencia de catalizadores de cobre. Cuando la reacción se concluye, los residuos sólidos son removidos. Vainillina es extraída de la solución acidificada con solvente, primero con isopropanol y, después, con tolueno, y re-extraída con solución de hidrógeno sulfito sódico. La re-acidificación con ácido sulfúrico seguida por destilación a vacío produce vainillina de grado técnico, que debe ser re-cristalizada varias veces para obtener la vainillina final. El tolueno se usa como solvente de cristalización. Agua, asociada a pequeñas cantidades de un alcohol, se usa como solvente en el último paso de la cristalización. Se debe notar que el uso de tolueno como solvente de extracción de sabor no es considerado como grado alimentario y, por tanto, no autorizado en Europa. Además, debido al bajo rendimiento, varios pasos de extracción y purificación son necesarios, generando una gran cantidad de efluentes acuosos.

El proceso empezado con lignina ha enfrentado serios problemas, como disponibilidad reducida e impacto ambiental. La disponibilidad está reducida porque el nuevo proceso para producir pasta de papel genera menos jugo. Como resultado, probablemente compañías más grandes no reinvertirán en nuevas fábricas para procesar jugos para servir a la demanda. El impacto ambiental del proceso también es problemático. De acuerdo con el productor, son necesarios 1000 kg de árboles para producir 3 kg de vainillina ex-lignina^[3].

III. SEGURIDAD ALIMENTARIA COMO COMPROMISO MAYOR

Más allá de los diferentes procesos de vainillina operados, la integración de procesos es crucial para garantizar seguridad alimentaria y rastreabilidad para el bienestar de los clientes.

La única manera de garantizar estos valores fundamentales es ser capaz de gestionar todos los pasos de producción en un solo sitio, para controlar intermediarios y productos finales internamente para dominar toda la cadena de producción de vainillina.

Por lo contrario, con un proceso complejo y no integrado, hay riesgos de contaminación cruzada y de seguridad de suministro en cada paso.

La Integración de procesos también permite la implementación y el monitoreo de controles rigurosos de calidad de materias primas a productos finales mientras garantiza las propiedades consistentes de la vainillina.

Sobre todo, el proceso integrado ex-Catecol tiene menos impacto ambiental que el proceso no-integrado ex-Catecol y los procesos ex-ONCB y ex-lignina. Este impacto no solo se aplica al agua residual, sino también a residuos de sal como sulfatos de

ex-lignina o el residuo orgánico del proceso ex-ONCB. Los varios pasos de esta integración contracorriente contribuyen para el estatus de mejor en la categoría.

IV. CONCLUSIÓN: EL CAMINO PARA PRODUCIR LA VAINILLINA ES CLAVE PARA GARANTIZAR LA SEGURIDAD ALIMENTARIA

Debido al suministro limitado de vainilla, los procesos sintéticos han sido desarrollados para servir a la demanda mundial por el muy apreciado sabor de vainilla, produciendo una copia exacta de la vainillina hecha con las vainas.

La mayoría de la vainillina comercial es sintetizada de guayacol; guayacol puede ser obtenido por el proceso directo y sostenible de catecol (con diferentes niveles de integración), o por el proceso orto-nitro-cloro-benceno involucrando varios pasos y reactivos e intermediarios peligrosos. La vainillina ex-lignina es obtenida por el procesamiento químico de jugos de sulfito residuales.

Como la vainillina es una sustancia que brinda sabor, es usada en productos alimentarios direccionados al

consumo humano y los productores responsables están comprometidos en brindar vainillina con alto grado de pureza, idéntica a la vainillina natural hecha de vainas, en riguroso respecto a los Estándares de Seguridad Alimentaria más estrictos (FSCC 22000), involucrando solventes de grado alimentario y materias primas para que el consumidor disfrute con seguridad del dulce sabor de vainilla.

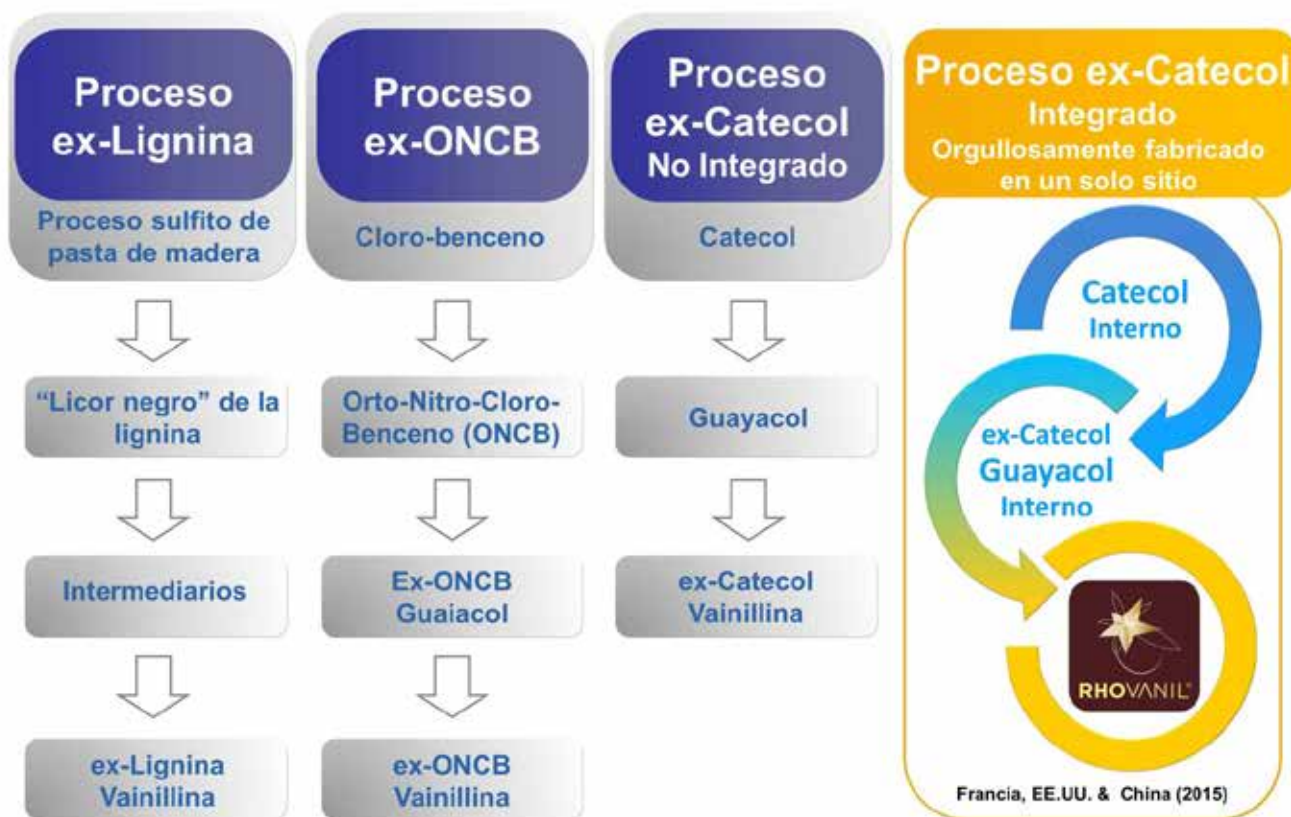
REFERÊNCIAS

- [1] Flavor Creation – by John Wright – Chapter 5 “Vanilla” - p. 183.
- [2] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology - “Vanillin” by Jean-Paul Vidal - May 2006.
- [3] Sustainable Energy Development - 2013 - Vol. 3 - p.141 (Biomass as Energy Source).

**Solvay Aroma Performance Vanil Expert Center.*



Solvay Aroma Performance
www.solvay.com



Francia, EE.UU. & China (2015)