

La production de vanilline à partir de lignine

Alírio E. Rodrigues et José Daniel P. Araújo

Summary

Production of vanillin from lignin

Vanillin finds numerous utilisations and requires therefore an adequate supply. Apart from its extraction from vanilla beans, the oxidation of industrial lignins constitutes a viable source of this aromatic compound. This article briefly describes the process and its optimisation.

Mots-clés

Vanilline, lignine, oxydation.

Key-words

Vanillin, lignin, oxidation.

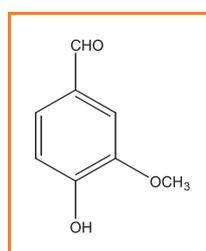


Figure 1.

La vanilline, ou 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde (figure 1), représente un des arômes les plus répandus dans l'industrie alimentaire.

Outre cette utilisation majeure, la vanilline est aussi employée dans des contextes très variés, soit en tant que telle :

- comme agent de mûrissement,
- comme additif anti-mousse dans les huiles de lubrification,
- comme adjuvant de brillance dans

les bains d'induction de zinc et

- comme élément attracteur dans les insecticides ;
- soit en tant que réactif en chimie fine pour la synthèse :
- de médicaments comme l'Aldomet (Merck) et le L-Dopa (Monsanto),
 - d'herbicides,
 - d'inhibiteurs de vulcanisation et
 - de désinfectants.

Il existe un nombre important de composés aromatiques oxygénés issus de différentes plantes qui sont commercialisés comme ingrédients « naturels » de spécialité, par exemple certains arômes, parfums et anti-oxydants. La vanilline peut être extraite des gousses de vanille, mais sa demande croissante et son prix élevé ont stimulé des études visant son obtention par voie de modification chimique d'autres substances naturelles, comme :

- l'oxydation de la coniférine, suivie d'une hydrolyse acide ou enzymatique,
- l'isomérisation de l'eugénol en iso-eugénol, suivie de son oxydation, ou
- la conversion du guaïacol par un procédé Riedel modifié.

Mais l'oxydation de lignines techniques représente un des moyens les plus importants de production de la vanilline. Parmi les agents oxydants, on compte le nitrobenzène, l'oxyde de cuivre (II) et l'oxygène, ce dernier étant le plus utilisé grâce à ses avantages économiques et écologiques. En effet, bien que le nitrobenzène donne des rendements supérieurs, la nécessité de séparation des produits nitrés qui accompagne l'oxydation limite l'application industriel de ce procédé.

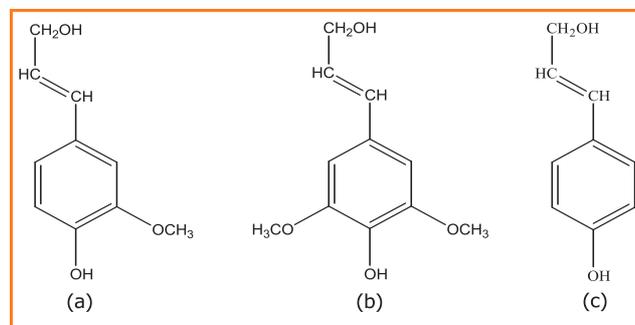


Figure 2.

La lignine est la substance naturelle à caractère aromatique la plus répandue dans la biosphère. Il s'agit d'un polymère de structure complexe (voir aussi l'introduction générale et l'article sur les produits lignocellulosiques) contenant des unités « phénol-propane » liées entre elles par des fonctions non-hydrolysables C-C et C-O-C. La figure 2 montre les trois « monomères » précurseurs de la lignine : l'alcool coniférylique (a), l'alcool sinapylrique (b) et l'alcool p-coumarylique (c).

Les lignines des bois feuillus, résineux et des plantes annuelles varient considérablement dans les proportions de ces unités structurales. L'oxydation chimique de ces lignines avec le CuO, le nitrobenzène ou l'oxygène en milieu alcalin conduit à la formation de vanilline, aldéhyde syringique, p-hydroxybenzaldéhyde, acétovanillone, acétosyringone, p-hydroxyacétophénone, acide férulique et acide p-coumarique. La lignine des bois résineux, qui contient une proportion dominante de structures coniféryliques, c'est-à-dire les plus proches de celle de la vanilline, est le précurseur privilégié dans ces procédés d'oxydation.

Bien que tout matériau lignocellulosique puisse être utilisé comme matière première, l'industrie papetière qui produit de grandes quantités de lignine pure en représente la source fondamentale. Dans le procédé papetier Kraft, qui est le plus important dans l'industrie de la fabrication chimique des pâtes, la lignine est extraite du bois lors des opérations de cuisson et de blanchiment sous forme de liqueur noire qui

est utilisée comme combustible dans la papeterie même. Cet apport d'énergie, couplé avec la possibilité de récupérer les réactifs de délignification, est évidemment intéressant, mais il contribue à la contamination atmosphérique et peut engendrer des problèmes de flux de production par l'excès de disponibilité de liqueur noire. Une partie de la lignine peut alors être récupérée par précipitation moyennant l'addition d'acide sulfurique jusqu'à pH 4,2-4,5, ou par ultrafiltration.

La lignine ainsi isolée est solubilisée dans une solution alcaline, puis soumise à oxydation par l'oxygène à température et pression élevées. Il est important de souligner que la vanilline ainsi formée peut s'oxyder à son tour [1] et ces pertes deviennent importantes quand le pH du milieu diminue en dessous de 11-12 pendant le processus. Il s'ensuit que le rendement en vanilline atteindra une valeur maximale au cours de la réaction, avant de redécroître. Notre recherche [2-3] s'est penchée sur l'effet des paramètres significatifs du procédé (pression, température, pression partielle d'oxygène, concentration de lignine et concentration alcaline) et sur la cinétique de la réaction d'oxydation. Cette étude a permis d'établir que la production optimale de vanilline est atteinte avec une pression partielle d'oxygène de 2,8 bar, une température de 133 °C et une concentration de lignine de 60 g/L dans une solution aqueuse de NaOH 2 N au minimum. La durée de réaction correspondant au rendement maximal en vanilline de 10,8 % est de 35 min. La forte alcalinité est nécessaire pour une oxydation efficace du polymère lignine, mais aussi pour protéger la vanilline obtenue vis-à-vis de son oxydation. L'utilisation de microorganismes pour la production de substances à haute valeur ajoutée, comme par exemple les arômes, constitue aujourd'hui une technologie alternative intéressante par rapport aux procédés chimiques classiques. Dans le cas présent, nos travaux [4-5] ont effectivement montré que l'oxydation biologique de la lignine pour la production de vanilline pourrait représenter une voie compétitive avec l'oxydation chimique décrite ci-dessus. Des études ultérieures s'imposent donc pour confirmer cette possibilité.

A la fin de l'oxydation, le mélange réactionnel contient plusieurs impuretés, telles que des composés phénoliques avec des structures voisines de celles de la vanilline et des oligomères de lignine dégradée par l'oxydation. L'extraction de la vanilline de ce milieu peut être menée par différentes méthodes, notamment :

- Par acidification du mélange pour faire précipiter les composés de masse moléculaire élevée (fragments de

lignine), suivie par une extraction liquide-liquide de la vanilline (avec toluène ou éther éthylique) qui migre dans la phase surnageante. La vanilline est ensuite re-extraite avec une solution aqueuse de bisulfite de sodium qui engendre la précipitation d'un complexe vanilline-bisulfite qui est séparé et re-solubilisé par acidification [6].

- Par adsorption de la vanilline sur une résine ou une zéolite [7] en exploitant à la fois les phénomènes d'affinité sélective et d'exclusion stérique. L'avantage de cette démarche serait d'éviter l'acidification du milieu. L'extraction de la vanilline serait ensuite menée selon la méthode au bisulfite décrite ci-dessus.

Finalement, suivant le degré de pureté requis, une étape de cristallisation de la vanilline viendrait compléter le procédé [8].

Références

- [1] Fargues C., Mathias A., Silva J., Rodrigues A.E., *Chem. Eng. Technol.*, **1996**, 19, p. 127.
- [2] Mathias A., Rodrigues A.E., *Holzforschung*, **1995**, 49, p. 273.
- [3] Fargues C., Mathias A., Rodrigues A.E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35, p. 28.
- [4] Lopretti M., Mathias A., Rodrigues A.E., *Process Biochemistry*, **1993**, 28, p. 543.
- [5] Mathias A., Lopretti M., Rodrigues A.E., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1995**, 64, p. 225.
- [6] Major F., Nicolle F., *Brevet U.S.*, **1975**, 4021493.
- [7] Derouane E., Powell R., *Brevet U.S.*, **1987**, 4652684.
- [8] Didams D., Renaud N., *Brevet U.S.*, **1970**, 3686322.



Alírio E. Rodrigues¹

est professeur de génie chimique à la Faculdade de Engenharia de Porto*.

A.E. Rodrigues



José Daniel P. Araújo²

est doctorant dans le même établissement.

J.D.P. Araújo

* Faculdade de Engenharia, 4200-465, Porto, Portugal.

¹ E-mail : arodrig@fe.up.pt

² E-mail : Jaraujo@fe.up.pt